

MAY 14 1935

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DER  
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON  
KARL SCHEEL

94. BAND. 7. UND 8. HEFT

MIT 60 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 8. APRIL 1935)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1935

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 23/24, zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 75 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum gleichen Preise berechnet werden, den die Arbeit im Heft kostet, da die umfangreiche Versendung von Sonderdrucken den Absatz der Zeitschrift schädigt. Dissertationsexemplare werden von der Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht geliefert.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche Textänderungen werden, soweit sie 10% der Satzkosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstraße 28.

## 94. Band

**Inhalt**

## 7. und 8. Heft

	Seite
<b>L. Vegard und E. Tensberg</b> , Nachthimmellicht und Nordlicht im langwelligen Spektralgebiet. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Februar 1935)	413
<b>B. Duhm</b> , Die Diffusion des Wasserstoffs im Palladium. Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1935)	434
<b>H. Schüler und Th. Schmidt</b> , Über Abweichungen des Atomkerns von der Kugelsymmetrie. (Mitteilung aus dem Institut für Sonnenphysik, Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.) Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1935)	457
<b>Max Planck</b> , Zur Theorie der Elektrizitätserregung in Elektrolyten. (Eingegangen am 18. März 1935)	469
<b>Paul Gombás</b> , Über die metallische Bindung. Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1935)	473
<b>Max Steck</b> , Weitere Eigenschaften der Elektronenwellen. (Eingegangen am 2. März 1935)	489
<b>Ulrich Weyer</b> , Felder in der Mechanik. Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1935)	496
<b>O. Dahl und Fr. Pawlek</b> , Einfluß von Faserstruktur und Magnetfeldabkühlung auf den Magnetisierungsverlauf. (Mitteilung aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1935)	504
<b>V. Hugo Sanner</b> , Absorptionsspektren im ultraweichen Röntgengebiet. Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1935)	523
<b>P. Jordan</b> , Der Zusammenhang der symmetrischen und linearen Gruppen und das Mehrkörperproblem. (Eingegangen am 7. März 1935)	531
<b>C. S. Siva Rao</b> , Raman-Effekt der in verschiedenen Zuständen befindlichen Oxalsäure. Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Februar 1935)	536
<b>F. Requard</b> , Ein Vorschlag zur Revision des Kraftbegriffes der Makromechanik. (Eingegangen am 9. März 1935)	544



## Nachthimmellicht und Nordlicht im langwelligen Spektralgebiet.

Von **L. Vegard** und **E. Tønsberg** in Oslo.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Februar 1935.)

Vergleichbare Spektrogramme vom Nordlicht und Nachthimmellicht wurden in Oslo und Tromsø aufgenommen. Mit der grünen Linie verglichen treten die roten Banden im Nachthimmellicht viel stärker als im Nordlicht auf und ihre Lagen sind verschieden. Der Intensitätseffekt ist für Oslo noch größer als für Tromsø. Die roten Banden des Nachthimmellichtes stimmen gut mit denjenigen Banden der ersten positiven Gruppe, welche in Stickstoffnachleuchten vorkommen, gut überein. Die Bande ( $n' = 9 \rightarrow n'' = 5$ ) und die Sequenz ( $n' - n'' = 2$ ) treten stark auf. Die zweite positive und erste negative Gruppe scheinen im typischen Nachthimmellicht nicht vorhanden zu sein. Dieser Befund stimmt mit der Vegardschen Deutung der beiden Lichterscheinungen. — Die rote Linie OI 6300 tritt im Nachthimmellicht gerade wie im Nordlicht mit variierender Intensität auf. Die von Sommer und Cabannes gefundene große Linienzahl im langwelligen Nachthimmelspektrum haben wir unter Verwendung ebenso großer Trennungsvermögen nicht finden können.

### 1. Zweck der Untersuchung.

In einer früheren Abhandlung über die spektrale Intensitätsverteilung im Nachthimmellicht und Nordlicht haben wir über die Ergebnisse einiger in dem Tromsø-Observatorium aufgenommenen vergleichbaren Spektren von Nachthimmellicht und Nordlicht berichtet. Von den Ergebnissen werden wir kurz die Folgenden hervorheben:

Die roten Banden bei etwa 6590, 6300 und 5865 treten sowohl im Nordlicht als im Nachthimmellicht stark auf, aber mit der grünen Nordlichtlinie (5577) verglichen sind diese roten Banden im Nachthimmellicht zweibis dreimal stärker als im Nordlicht. Die Banden bei etwa 5990, welche im Nordlicht stark auftreten, sind im Nachthimmellicht nicht nachweisbar. Abgesehen von dem wahrscheinlichen Vorhandensein des O I-Tripletts ( $^3P_{012} - ^1D_2$ ) mit seiner stärksten Komponente bei 6300 wird der langwellige Teil des Nordlichtspektrums im Rot und Infrarot durch Banden der ersten positiven Stickstoffgruppe beherrscht<sup>1)</sup>. Auch im Gebiete des O I-Tripletts treten gleichzeitig Banden der ersten positiven Gruppe auf.

Die roten Banden im Nachthimmellicht stimmen mit denjenigen der ersten positiven Gruppe, welche im Nachleuchten des angeregten gasförmigen Stickstoffs auftreten, recht gut überein, und die negativen Stick-

<sup>1)</sup> Vgl. L. Vegard, Geophys. Publ. 10, 34, 1933, Nr. 4.

stoffbanden treten im wahren Nachthimmellicht nicht oder wenigstens äußerst schwach auf. Dies stimmt mit der Auffassung Vegards<sup>1)</sup>, daß das Nachthimmellicht als Nachwirkung der auf der Tagesseite der Erde auftretenden Erdkoronabildung und der damit zusammenhängenden Anregung und Ionisierung der äußersten Atmosphärenschichten anzusehen ist.

Das Nordlicht dagegen entsteht durch die Anregung des Stickstoffs durch elektrische Strahlen, wahrscheinlich Elektronenstrahlen.

Das Auftreten der grünen Linie 5577 im Nachthimmellicht erklärt sich durch die Anregung von Sauerstoff mittels des aktivierten Stickstoffs.

Sämtliche Spektren des Nachthimmellichtes, welche in der erwähnten Arbeit behandelt wurden, waren in dem Nordlichtobservatorium in Tromsø aufgenommen. Es wurde besonders Gewicht darauf gelegt, daß die Nachthimmelspektren nur am nordlichtfreien Himmel exponiert wurden. Jedoch ist die Möglichkeit vorhanden, daß das Leuchten des Nachthimmels in der Nähe der Nordlichtzone andere Eigenschaften als in niedrigeren Breiten besitze.

Es wäre möglich, daß in den polaren Gegenden das Leuchten des Nachthimmels — selbst wenn kein Nordlicht zu sehen ist — von einer Art diffusem Nordlicht beherrscht wird. Im letzten Falle würden jedoch unsere Beobachtungen zeigen, daß diese Art von diffusem Nordlicht eine spektrale Zusammensetzung zeigt, welche sich von derjenigen des gewöhnlichen Nordlichts recht fundamental unterscheidet. Wie in unserer früheren Abhandlung betont, bietet sich nun die wichtige Frage, ob das in der Nähe der Nordlichtzone beobachtete Nachthimmellicht mit demjenigen in niedrigen Breiten wesentlich identisch ist, oder ob das Leuchten des Nachthimmels sich mit der Entfernung von der Nordlichtzone ändert. Wir erwähnten auch unsere Absicht, Spektren des Nachthimmellichtes für verschiedene Breiten aufzunehmen, und miteinander und mit denjenigen des Nordlichts zu vergleichen. Im Jahre 1934 haben wir Spektralaufnahmen nach diesen Richtlinien gemacht, und wir werden im folgenden über unsere Ergebnisse berichten.

## *2. Arbeitsplan und Beobachtungsmaterial.*

Bei diesen Untersuchungen haben wir die von Vegard früher beschriebenen gleich großen und ähnlich gebauten lichtstarken Glasspektrographen — die wir mit (a) und ( $\alpha$ ) bezeichnen werden — verwendet. Um das Beobachtungsmaterial möglichst vergleichbar zu machen, hatten die beiden Spektrographen ungefähr dieselbe Spaltbreite, welche die ganze Zeit

<sup>1)</sup> Vgl. L. Vegard, Geophys. Publ. **10**, 34, 1933, Nr. 4.

unverändert gehalten wurde, und sämtliche Spektren sind auf Ilford Panchromatischen Platten aufgenommen. Außerdem haben wir immer versucht, Spektren von Nordlicht und Nachthimmellicht auf dieselbe Platte zu bekommen.

In dem Tromsø-Observatorium wurden während der Monate Februar und März 1934 eine Reihe von Platten aufgenommen. Zwei von diesen, welche Spektren von Nordlicht und Nachthimmellicht (von Tromsø) enthalten, sind in der Fig. 1 A und B wiedergegeben.

*Platte A, Spektrograph (a).* Die Spektren Nr. 2 und 3 auf Platte A entsprechen dem Nachthimmellicht möglichst frei von Nordlicht, und Nr. 1 und 4 Nordlicht mit Nachthimmellicht vermischt. (Man sieht auch die Wirkung des Mondlichtes.)

*Platte B, Spektrograph (a).* Die Spektren Nr. 5, 6, 7 und 9 stammen vom Nordlicht (Bogen und Flächen). Nr. 8 und 10 sind Spektren vom Nachthimmellicht, sie sind schwach, zeigen aber die grüne Linie und drei rote Banden mit meßbarer Stärke.

*Platte C, Spektrograph (α).* Das Spektrum Nr. 14 der Fig. 1 wurde in Oslo bei klarem, nordlichtfreiem Himmel am 29. Oktober bis 2. November aufgenommen, effektive Expositionszeit  $15\frac{1}{2}$  Stunden. Ohne die Platte aus der Kassette zu nehmen, wurde der Spektrograph nach dem Nordlichtobservatorium in Tromsø geschickt, und hier wurden die drei Nordlichtspektren Nr. 13, 12, 11 nacheinander aufgenommen. Spektrum Nr. 13 wurde am 7. November 5h 40m exponiert. Nr. 12 und 11 wurden am 8. November mit Expositionszeiten von 3h 40m bzw. 1h 20m aufgenommen. Ein Blick auf die Spektren zeigt sofort, daß das Nachthimmelspektrum von Oslo mit den früher veröffentlichten Nachthimmelspektren von Tromsø wesentlich übereinstimmt. Ein Vergleich mit den auf derselben Platte aufgenommenen Nordlichtspektren zeigt, daß die roten Banden im Verhältnis zu der grünen Linie im Nachthimmellicht viel stärker als im Nordlicht auftreten. Man sieht auch, daß trotz der erheblichen Stärke der roten Banden im Nachthimmelspektrum keine Spur der Banden der negativen und der zweiten positiven Stickstoffgruppe vorhanden ist. In den Nordlichtspektren sind bei etwa derselben Stärke der roten Banden die negativen Banden sehr stark. Genauere Einzelheiten werden später mitgeteilt.

*Platte D. Spektrograph (a).* Spektrum Nr. 15 ist am 4. Oktober vom Nachthimmellicht und etwas Nordlicht (Expositionszeit  $7\frac{1}{2}$  Stunden) aufgenommen. Später am selben Abend wurde 1 Stunde auf typisches Nordlicht anvisiert. Das Resultat war das Spektrum Nr. 16, wo nur die grüne Nordlichtlinie stark auftritt. Nach diesen Expositionen wurde der



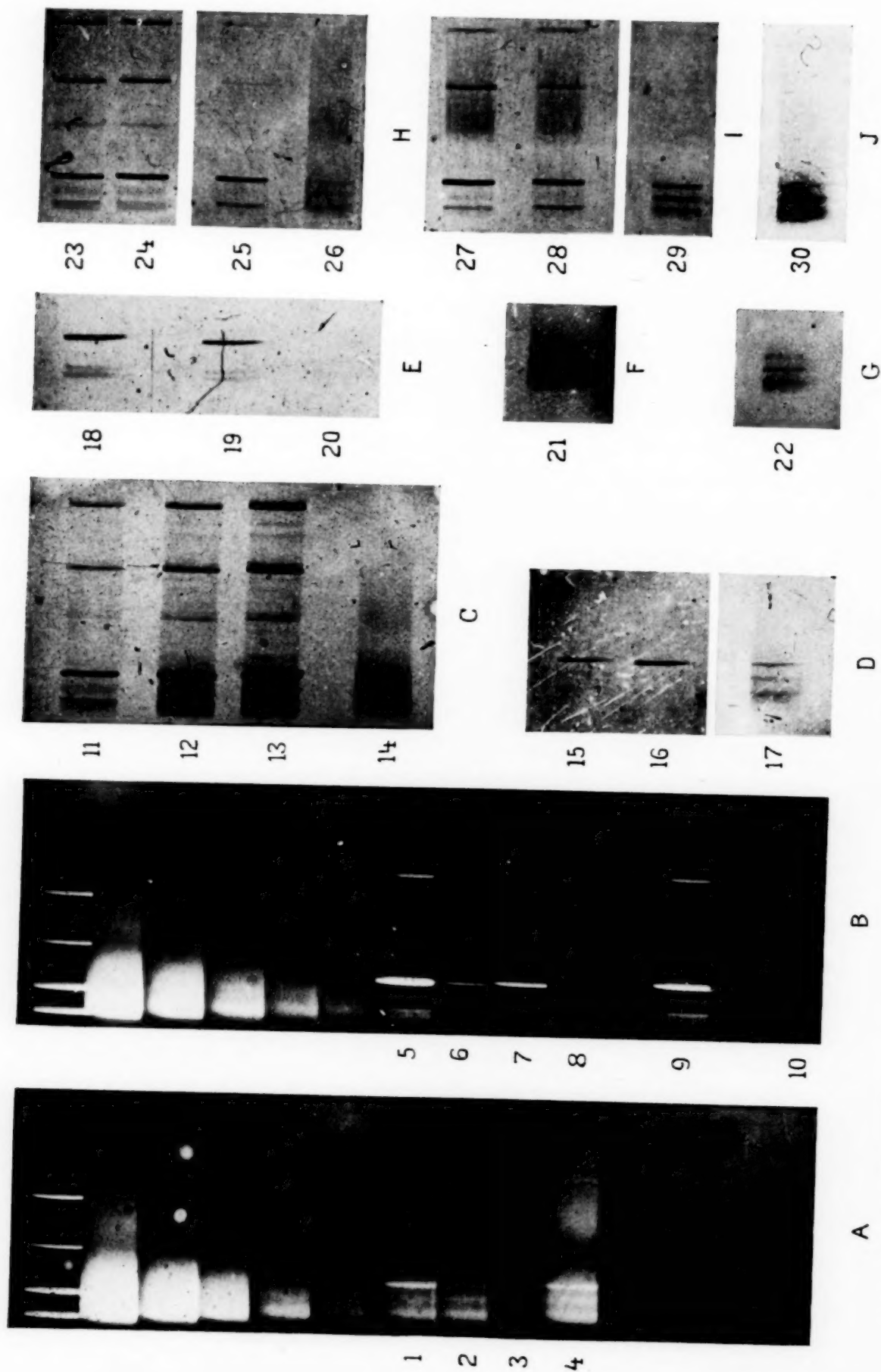


Fig. 1

## Erklärung zur Tafel.

Ilford Pan Chrom. Platten. Sensibilisiert mit  $\text{NH}_3$ . Effektive Spaltbreite etwa 0,1 mm.

Platte	Nr.	Ort	Datum 1934	Effektive Expositions- zeit	Lichtart	Durchschnittliche Anvisierhöhe
A	1	Tromsö	20. Februar	1 h 50 m	NL + NaH	12° N
A	2	"	20. "	2 h 50 m	NaH	12° N
A	3	"	22. "	2 h	NaH	48
A	4	"	22. bis 23. Februar	4 h 20 m	NaH + NL	48
B	5	"	13. März	25 m	NL	Bogen in W
B	6	"	13. "	50 m	NL	Bogen u. Flächen
B	7	"	13. "	1 h 30 m	NL	Bogen u. Flächen
B	8	"	14. "	3 h 15 m	NaH	45° S
B	9	"	14. "	4 h	NL	45°
B	10	"	15. "	3 h 40 m	NaH	45° S
C	11	"	8. Nov.	1 h 20 m	NL	15—25° Bogen
C	12	"	8. "	3 h 40 m	NL	15—25° Bogen
C	13	"	7. "	5 h 40 m	NL	15—25° Bogen
C	14	Oslo	29. Okt. bis 2. Nov.	15 h 30 m	NaH	30—40°
D	15	Tromsö	4. Okt.	7 h 30 m	NL + NaH	20° S
D	16	"	4. "	1 h	NL	13° Bogen in N
D	17	Oslo	12. bis 13. Okt.	11 h 30 m	NaH	30—40°
E	18	"	15. Okt.	2 h	NL	Tief N
E	19	"	15. "	1 h 30 m	NL	Tief N
E	20	"	16. bis 17. Okt.	9 h 45 m	NaH	30°
F	21	"	29. Okt. bis 2. Nov.	15 h 30 m	NaH	45°
G	22	"	26. Nov. bis 1. Dez.	15 h	NaH	45°
H	23	Tromsö	15. Dez.	45 m	NL	Bis zu 30°
H	24	"	15. "	35 m	NL	Bis zu 30°
H	25	"	13. "	2 h 20 m	NL	
H	26	"	13. "	3 h 45 m	NaH	
			1935			
I	27	"	15. Jan.	55 m	NL-Bogen	15°
I	28	"	15. "	40 m	NL-Bogen	15°
I	29	"	5. bis 6. Jan.	7 h	NaH + (NL?)	10°, gegen SE

Spektrograph mit der Platte nach Oslo geschickt. Hier wurde auf derselben Platte ein Spektrum des Nachthimmellichts (Nr. 17) vom 12. bis 13. Oktober mit einer Expositionszeit von  $11\frac{1}{2}$  Stunden aufgenommen. Dies war in der Tat unsere erste Platte, auf welcher ein Spektrum des Nachthimmellichts von Oslo und ein Nordlichtspektrum zugleich aufgenommen waren. Obwohl die Nordlichtspektren hier recht schwach sind, sieht man jedoch auch hier den erwähnten Unterschied des Nordlichts und des Nachthimmellichts, und erkennt, daß das Nachthimmellicht in Oslo und in Tromsö Spektren von ungefähr demselben Typus gibt.

*Platte E.* Die beiden Spektren 18 und 19 wurden in Oslo am 15. Oktober von einem tief im Norden auftretenden Nordlicht aufgenommen. Die Expositionszeiten waren 2 bzw.  $1\frac{1}{2}$  Stunden. Die grüne Nordlichtlinie tritt auf beiden Spektrogrammen recht stark auf, aber nur Nr. 18 gibt die stärksten roten Banden mit meßbarer Stärke.

Die folgenden zwei Nächte wurden auf derselben Platte im ganzen  $9\frac{3}{4}$  Stunden auf Nachthimmellicht exponiert (Spektrum Nr. 20). Auf der Originalplatte sieht man die grüne Linie und die beiden stärksten, roten Banden mit ungefähr derselben Schwärzung.

*Platten F und G.* Mit dem Spektrographen (a) wurden unter sonst möglichst gleichen Versuchsbedingungen zwei Nachthimmelspektren Nr. 21 und 22 in Oslo aufgenommen. Nr. 21 wurde vom 29. Oktober bis 2. November im ganzen  $15\frac{1}{2}$  Stunden exponiert. Nr. 22 wurde vom 26. Dezember bis 1. Dezember während 15 Stunden aufgenommen. Die Platten H und I enthalten einige in Tromsø mit dem Spektrographen (α) aufgenommene Spektren vom Nordlicht und Nachthimmellicht. Nr. 23, 24, 25, 27 und 28 sind Nordlichtspektren. Nr. 26 und 29 sind Spektren des Nachthimmellichts in Tromsø. Genauere Daten für die einzelnen Aufnahmen sind in der Erklärung zur Tafel gegeben. Außer den Spektren vom Nordlicht und Nachthimmellicht enthält jede Platte eine Schwärzungsskala, welche von einer Glühlampe mit bekannter spektraler Intensitätsverteilung aufgenommen ist. In dieser Weise wird es möglich, die relative Empfindlichkeit der Platte und die relativen Intensitäten von Banden und Linien verschiedener Wellenlängen zu bestimmen.

### 3. Über die Lage der Linien und Banden im Nachthimmellicht und Nordlicht.

Wie in unseren früheren Abhandlungen angegeben, zeigt der rote Teil des Nachthimmelspektrums erhebliche Unterschiede gegenüber demjenigen des Nordlichtspektrums, und die Unterschiede beziehen sich nicht nur auf die Intensitätsverteilung, sondern auch auf die Lage der auftretenden Bandenmaxima. Die wichtigsten Maxima, welche im roten Teil des Spektrums für Nordlicht und Nachthimmellicht auftreten, sind in Tabelle 1 gegeben.

Das im Nachthimmellicht bei  $\lambda = 5885$  auftretende scharfe Maximum fällt annähernd, aber nicht genau, mit dem Nordlichtmaximum  $\lambda = 5871$  zusammen. Die Nordlichtbande bei  $\lambda = 5990$  macht sich im Nachthimmellicht gar nicht bemerkbar. In dem Gebiete 6300 bis 6600 treten im Nordlicht bei der benutzten kleinen Dispersion gewöhnlich zwei gut definierte Maxima auf. Daß eine bei etwa 6300 ist wohl größtenteils der O I-Linie ( $^3P_2 - ^1D_2$ )



Tabelle 1. Nachthimmel.

Platte Nr.	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e'</i>	<i>e</i>
A 2 T.	5872			6350	
A 3 T.	5883		6320		
B 8 T.	5871		6297		
B 10 T.	5881		6293		6501
C 14 O.	5889			6376	
D 17 O.	5891		6312		(6500)
F 21 O.	5897			6399	
G 22 O.	(5924)			6371	
H 26 T.	5879		(6333)		
I 29 T.	5899		6309		6509
Mittel	5885		6306	6374	6505
Nordlicht-Mittel	5871	5990	6300		6586

T. bedeutet Aufnahme von Tromsø, O. bedeutet Aufnahme von Oslo.

zuzuschreiben, während das Maximum bei 6585 der ersten positiven Stickstoffgruppe angehört. Die Stärke des Maximums bei 6300 im Nordlichtspektrum gegenüber den Banden (*b*), (*c*) und (*e*) der ersten positiven Gruppe ist nach Vegard großen Schwankungen unterworfen. Auch die hier gegebenen Nordlichtspektren zeigen sehr bedeutende Änderungen. In einigen Fällen ist das Maximum 6300 vorherrschend. So sieht man, daß bei den Spektren Nr. 23, 24 und 25 die Linie 6300 stark auftritt, während die Banden der ersten positiven Gruppe kaum zu beobachten sind.

Es kommen auch Fälle vor, wo der rote Teil des Spektrums von der ersten positiven Gruppe beherrscht wird. Nach Vegard sind die roten Nordlichter vom Typus A durch die Verstärkung der roten Linie bei 6300 verursacht, während die roten Nordlichter des Typus B (Rotfärbung der unteren Bande) durch die Verstärkung der Banden der ersten positiven Gruppe besonders der breiten Banden bei etwa 6585 hervorgerufen sind. Im Nachthimmellicht haben die Banden im Gebiete 6300 bis 6600 einen von demjenigen im Nordlicht recht verschiedenen Charakter. Während im Nordlicht in der Regel zwei recht wohl getrennte Maxima zu beobachten sind, sieht man im Nachthimmellicht gewöhnlich nur ein Maximum. Die ganze Bande ist jedoch gewöhnlich recht breit und dehnt sich zwischen 6300 und 6600 aus. Wie aus der Tabelle 1 und der Figur hervorgeht, kann man in einigen Fällen ein Maximum in der Nähe von 6300 und ein zweites bei etwa 6505 beobachten. Im allgemeinen beobachtet man aber in Oslo nur ein einziges Maximum, das zwischen 6350 und 6400 liegt. Das Auftreten des Maximums bei etwa 6300 deutet darauf hin, daß gerade wie im Nordlicht die O I-Linie ( $^3P_2 - ^1D_2$ ) auch im Nachthimmellicht in gewissen

Fällen mit ungewöhnlicher relativer Stärke auftritt. Das scheint bei dem Spektrum Nr. 17 von Oslo und den meisten von Tromsø der Fall zu sein.

In der Regel ist aber diese Linie im Nachthimmellicht zu schwach, um sich — den starken Stickstoffbanden gegenüber — bemerkbar zu machen. Der typische Unterschied zwischen der Lage der roten Banden im Nordlicht und im Nachthimmellicht ist in Fig. 2 dargestellt. Abgesehen von dem O I-Triplett ist sowohl im Nordlicht als auch im Nachthimmellicht

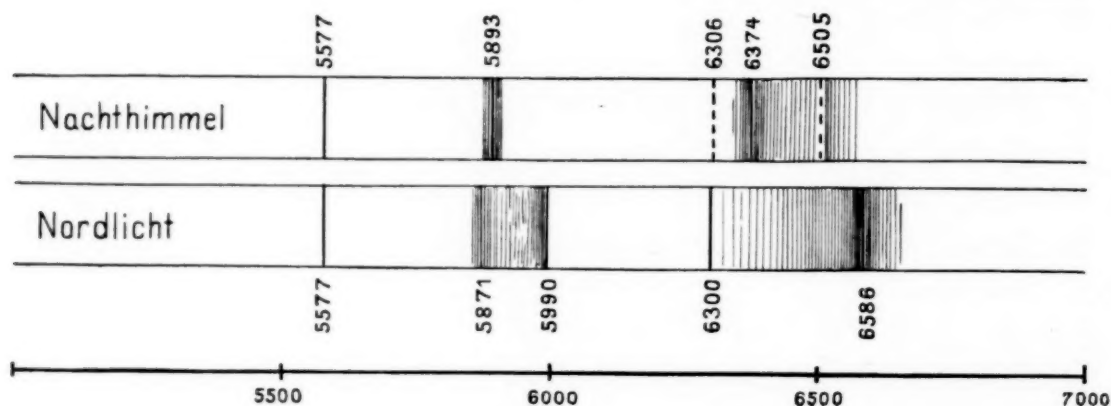


Fig. 2.

der rote Teil des Spektrums von Banden der ersten positiven Stickstoffgruppe beherrscht. Die erwähnten Unterschiede bedeuten, daß die Banden dieser Gruppe in den beiden Lichterscheinungen mit verschiedener Intensitätsverteilung auftreten. Wie in früheren Arbeiten angegeben (1) (2) (3)<sup>1)</sup>, ist der Unterschied in der Intensitätsverteilung auf die verschiedenen Anregungsbedingungen zurückzuführen. Im Nordlicht entstehen die Stickstoffbanden durch elektrische Strahlen. Das Leuchten des Nachthimmels dagegen ist — wie früher erwähnt — mit dem bekannten Nachleuchten des gasförmigen Stickstoffs nahe verwandt. Die physikalischen Bedingungen für die Bildung dieses Nachleuchtens in den höchsten Atmosphärenschichten sind in Arbeiten des einen von uns klargelegt.

#### 4. Die spektrale Intensitätsverteilung im Nordlicht und Nachthimmellicht.

Die relative Intensitätsverteilung wurde mit Hilfe eines Mollschen Mikrophotometers ausgemessen. Das Meßverfahren bei der Bestimmung von relativen Intensitäten von Linien oder Banden ist in früheren Arbeiten beschrieben (1) (2). Die Photometerkurven der Nachthimmelspektren und einiger Nordlichtspektren sind in Fig. 3 und 4 zusammengestellt. Die Numerierung entspricht derjenigen der Tafel. Man sieht sofort, daß das

<sup>1)</sup> Die in Klammern stehenden Hinweise beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Ende der Abhandlung.

Tabelle 2. Relative Intensitäten für Extinktion korrigiert.  
Nordlicht.

Spektrallinie . . . . .		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e'</i>	<i>e</i>
Wellenlänge . . . . .		5577	5870	5990	6300	6374	6586
	Tafel Nr.						
Tromsö	5	100	8	9	18		34
	6	100	s	s	22		
	7	100	18	s	38		51
	11	100	5	5	16		18
	12	100	7	7	16		19
	13	100	6	6	16		17
Oslo	18	100	7	7	19		35
	19	100	s	s	10		26
Tromsö	23	100		11	22		30
	24	100	9	9	14		27
	25	100			35		39
	27	100	5	5	19		
	28	100			24		
Mittel . . . . .		100	8	7	20		30

## Nachthimmel.

Spektrallinie . . . . .		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e'</i>	<i>e</i>
Wellenlänge . . . . .		5577	5885		6306	6374	6505
	Tafel Nr.						
Tromsö	2	100	(130)			(325)	
	3	100	75			122	
	8	100	69		119		70
	10	100	38		79		35
Oslo	14	100	98			127	
	17	100	79			100	
	21	100	107			120	
	22	100	142			160	
Tromsö	26	100	97			125	
	29	100	80			73	
Mittel Tromsö . . . .		100	72		99	107	53
Mittel Oslo . . . . .		100	106			127	

s bedeutet schwach.

Nachthimmellicht in Oslo und Tromsö wesentlich dieselbe typische Intensitätsverteilung zeigt. Die Ergebnisse der Intensitätsmessungen sind in Tabelle 2 gegeben. Die Intensität der Nordlichtlinie ist willkürlich gleich 100 gesetzt. Unten in der Tabelle ist die Intensitätsverteilung des Nachthimmellichtes im Durchschnitt für Tromsö und Oslo angegeben. Wir sehen, daß die roten Banden, mit der grünen Linie verglichen, in Oslo noch stärker als in Tromsö auftreten. Der typische Unterschied in der Intensitätsverteilung von Nachthimmellicht und Nordlicht, welchen wir in unserer



ersten Abhandlung angegeben haben, ist für Oslo noch mehr ausgeprägt als für Tromsø. Dies ist wohl dadurch zu erklären, daß die Spektren von

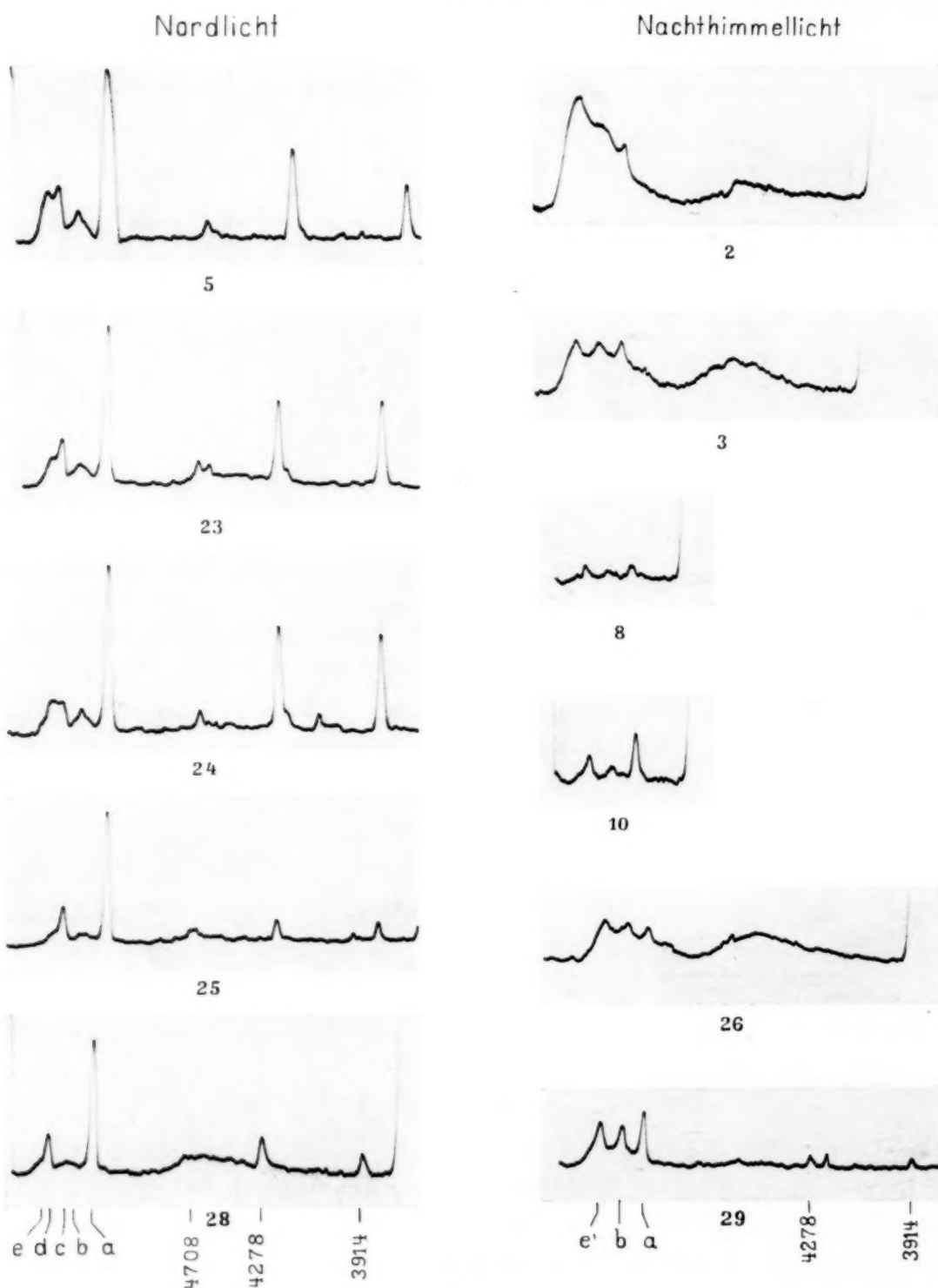


Fig. 3.

Oslo dem reinen Nachthimmellicht entsprechen, während die Spektren von Tromsø gewöhnlich mit geringen Mengen von Nordlicht vermischt sind, wodurch die relative Intensität der grünen Linie vergrößert wird.

Diese Auffassung stimmt auch mit der Tatsache überein, daß stark exponierte Nachthimmelspektren von Tromsö Spuren der negativen Stickstoffbanden, die wohl dem Nordlicht angehören, aufweisen (vgl. z. B. die

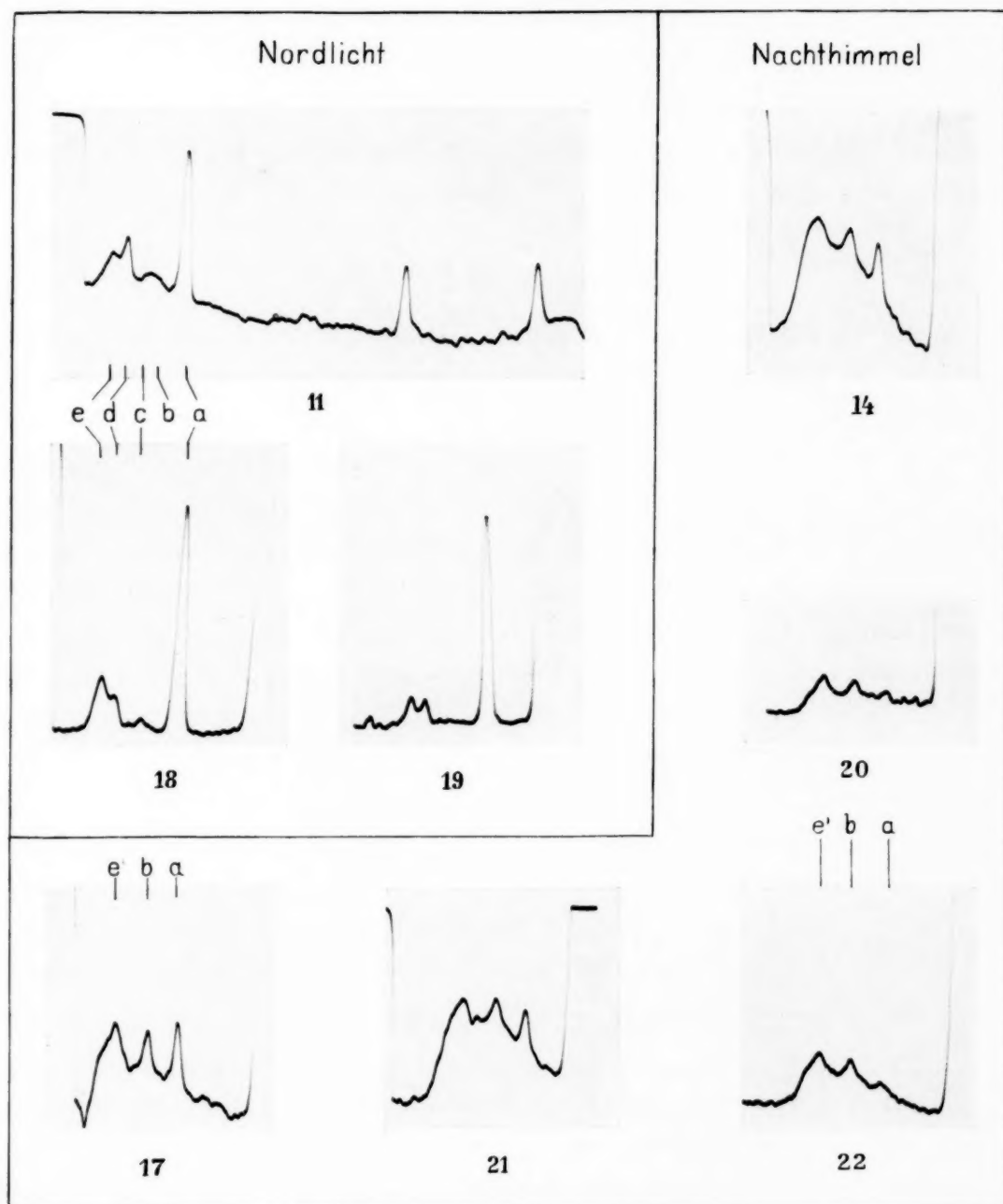


Fig. 4.

Spektren Nr. 1, 4 und 29). Wegen der großen Stärke der grünen Linie im Nordlicht werden schon Spuren von Nordlicht eine merklich relative Verstärkung dieser Linie im Nachthimmelspektrum hervorrufen können. Es ist vielmehr erstaunlich, daß man in Tromsö so reine Nachthimmel-

spektren, wie die hier angegebenen, bekommen kann. Vergleichen wir die Intensitätsverteilung der verschiedenen Nordlichtspektren, so finden wir dieselben Intensitätsvariationen, die in früheren Arbeiten angegeben sind. Die Intensität der roten Linie 6300 ändert sich sowohl im Verhältnis zu der Intensität der grünen Linie als im Vergleich mit den übrigen Banden. Beträchtliche Verstärkung der roten Linie 6300 finden wir z. B. bei den Nordlichtspektren Nr. 7, 11, 25, 27 und 28.

Große Stärke der Bande 6586 findet man für die beiden Nordlichtspektren von Oslo und für die Tromsøspektren Nr. 5 und 24.

### 5. Diskussion der Ergebnisse.

Wenn wir das typische Nachthimmelleuchten, wie es in Oslo beobachtet ist, mit dem typischen Nordlicht vergleichen, so finden wir: *Für gleiche Stärke der grünen Linie ist die Bande (b) gewöhnlich mehr als zehnmal, die Bande (c) etwa viermal stärker im Nachthimmellicht als im Nordlicht.* Die Linie 6300 scheint im typischen Nachthimmellicht gewöhnlich mit geringer Stärke aufzutreten, und sie macht sich in vielen Aufnahmen nicht bemerkbar. Dies deutet darauf hin, daß in der Regel die rote Linie ungefähr wie die grüne Linie (5577), mit den roten Banden verglichen, im Nachthimmellicht abgeschwächt wird. In einigen Fällen, z. B. in den Spektren Nr. 8 und 10, tritt die Linie bei etwa 6300 mit verhältnismäßig großer Verstärkung auf, so daß ihre Intensität ungefähr so groß wie diejenige der grünen Linie ist. Diese ungeheure relative Verstärkung der Linien bei 6300 ist ja für Nordlicht wohl bekannt, indem hier die Verstärkung der Linie bei 6300 die roten Nordlichter vom Typus A bewirken. Die Ursache dieser Verstärkung hat der eine von uns (3) in Verbindung mit dem Nordlichtspektrum diskutiert, und es ist wohl anzunehmen, daß die Verstärkung sowohl für Nachthimmellicht als für Nordlicht auf ähnliche physikalische Ursachen zurückzuführen ist.

Nach Vegard läßt sich diese Verstärkung durch die Annahme erklären, daß der  $^1D_2$ -Zustand von O I angeregt werden kann, ohne daß der  $^1S_0$ -Zustand erreicht wird. Man könnte z. B. annehmen, daß eine Form von aktiviertem Stickstoff über eine Energie verfügt, welche für die Anregung des  $^1D_2$ -Zustands, aber nicht des  $^1S_0$ -Zustands ausreicht. Der aktivierte Stickstoff konnte entweder auf gewöhnlichen molekularen Stickstoff oder auf Ozon wirken.

In früheren Arbeiten ist angenommen [vgl. Abh. (1) und (3)], daß die grüne Linie ( $^1S_0$ -Zustand) durch die Einwirkung des aktiven Stickstoffs

auf normale  $O_2$ -Moleküle angeregt wird, während die Verstärkung der roten Linie darauf beruht, daß eine Form von aktiviertem Stickstoff durch Einwirkung auf  $O_3$  eines der O-Atome in den  $^1D_2$ -Zustand überführt. Wie wir in der früheren Abhandlung hervorgehoben haben, wird das Nachthimmellicht durch einige starke Banden in Rot beherrscht, welche recht gut mit denjenigen Banden der ersten positiven Stickstoffgruppe übereinstimmen, welche im Nachleuchten des gasförmigen aktivierten Stickstoffs auftreten. Dies Ergebnis, welches durch die jetzigen Beobachtungen in niedrigeren Breiten bestätigt ist, stimmt gerade mit dem von Vegard schon seit langem angegebenen Zustand der höchsten Atmosphärenschichten überein.

Die physikalischen Bedingungen für die Anregung des Nordlichtspektrums sind in früheren Arbeiten von Vegard (2) (3) behandelt. Abgesehen von der starken grünen Linie und dem roten O I-Triplett ( $^3P_{012} - ^1D_2$ ) wird das Nordlicht von Stickstoffbanden mit typischer Intensitätsverteilung beherrscht, und diesen Nordlichttypus des Stickstoffbandenspektrums bekommt man, wenn Kathodenstrahlen von einigen tausend Elektronenvolt in verdünnten Stickstoff eindringen. Gerade diesen physikalischen Vorgang muß man auch aus anderen Gründen für das Nordlicht annehmen.

Im Laufe der letzten Jahre hat Kaplan (10) (11) einige interessante Untersuchungen über die Bandenspektren des Stickstoffs unter verschiedenen Anregungsbedingungen angestellt, und er hat auch versucht, seine Ergebnisse auf das Nordlichtspektrum anzuwenden. Hierbei hat er die Ansicht vertreten, daß das Nordlichtspektrum mit einem Spektrum des Stickstoffnachleuchtens zu identifizieren ist. Dieser Ansicht können wir uns nicht anschließen, denn jeder, der mit den Nordlichtphänomenen vertraut ist, weiß, daß das Nordlicht direkt durch Eindringen elektrischer Strahlen in die Atmosphäre entsteht, und bei den lebhaft beweglichen Nordlichtern sieht man, daß das Leuchten zum größten Teil momentan nach der Anregung erlischt. Dies hindert aber nicht, wie Vegard schon im Jahre 1923 hervorgehoben hat, daß ein kräftiges Nordlicht ein schwaches Nachleuchten hinterlassen kann. Durch die Tätigkeit des Sonnenlichtes während des Tages, und auch durch den Anregungsprozeß des Nordlichtes wird aktiver Stickstoff gebildet, und dieser wird natürlich für den ganzen Verlauf des Leuchtvorganges eine Rolle spielen (1) (2) (3). So nimmt Vegard (3) an, daß die grünen und roten Sauerstofflinien ( $^1D_2 - ^1S_0$ ) und ( $^3P_{012} - ^1D_2$ ) indirekt durch die Einwirkung von aktiviertem Stickstoff auf molekularen Sauerstoff ( $O_2$  und  $O_3$ ) entstehen. Dies sollte sowohl für das Nordlicht



als für das Nachthimmellicht gelten (vgl. Abh. 1). Dieser Auffassung hat sich auch Cabannes in einer kürzlich veröffentlichten Arbeit über das Nachthimmellicht angeschlossen.

Wie in unseren früheren Arbeiten betont (1), erklärt die hier gegebene Auffassung des Anregungsprozesses von Nordlicht und Nachthimmellicht auch den großen Unterschied zwischen den Spektren dieser beiden Lichterscheinungen.

Die primäre Anregung des Nachthimmellichtes findet nach Vegard wesentlich am Tage statt. Der aktivierte Zustand regeneriert sich die Nacht hindurch, und diese Regenerierung macht sich u. a. als Leuchten des Nachthimmels bemerkbar. Kürzlich hat sich auch Kaplan (11) dieser Auffassung der Bildung des Nachthimmellichtes durch aktivierten Stickstoff angeschlossen. Es ist aber nicht leicht verständlich, wie er diese Ansicht mit derjenigen vereinigt, daß auch das Nordlicht wesentlich durch aktivierten Stickstoff entsteht. Denn das Spektrum der beiden Leuchterscheinungen ist ja sehr verschieden. Es scheint kein Grund für die Annahme vorzuliegen, daß die Banden der ersten negativen und zweiten positiven Gruppe im Nordlicht durch Anregung von aktiviertem Stickstoff entstehen, und wie wir in dieser und der früheren Abhandlung gezeigt haben, treten die Banden der ersten positiven Stickstoffgruppe in den beiden Lichterscheinungen in verschiedener Auswahl oder sagen wir Intensitätsverteilung auf. Da die beiden Lichterscheinungen sich wohl in demselben Höheintervall abspielen, ist der Unterschied in einem verschiedenen Anregungsvorgang begründet. Hiermit stimmt auch die Vegardsche Auffassung.

#### *6. Über die Möglichkeit, eine Feinstruktur im langwelligen Teil des Spektrums des Nachthimmellichtes zu entdecken.*

In dem Gebiete zwischen 5500 und 7000 ist das Nachthimmellicht, wie erwähnt, durch die Nordlichtlinie und zwei (in einigen Fällen drei) ausgeprägte Maxima in Rot gekennzeichnet. Nach der von uns (1) (2) (3) gegebenen Deutung gehören diese Maxima den ersten positiven Banden des Stickstoffs an, und zwar in einer Auswahl, welche recht gut mit derjenigen des Stickstoffnachleuchtens übereinstimmt. Diese Banden haben bekanntlich eine Feinstruktur. Jede Schwingungsbande hat eine auf der Aufspaltung der Elektronenterme beruhende Multiplizität, und jede Komponente besteht aus einer Serie von Rotationskomponenten. Die von uns verwendete Dispersion geht aus der Tabelle hervor. Um die Rotations-

komponenten im roten Teil aufzulösen, wäre 30- bis 50mal größere Dispersion erforderlich. Jede Schwingungsbande mit zugehörigen Rotationslinien wird bei der von uns benutzten Dispersion als eine diffuse und verbreiterte Linie oder als eine schmale Bande abgebildet, und die Multiplettstruktur der Elektronenterme läßt sich bei unserer Dispersion nicht erkennen.

Wie bekannt, folgen die Schwingungsbanden, welche den gleichen Wert von  $n'' - n'$  haben (gleiche Sequenz), einander recht nahe, und wegen der erwähnten Ausdehnung der Einzelbanden ist kaum zu erwarten, daß wir diejenige einer Sequenz getrennt beobachten können. Man beobachtet nur die durchschnittliche Intensitätsverteilung, welche durch Superposition der einzelnen Banden einer Sequenz entsteht. Wenn eine oder ein paar aufeinander folgende Schwingungsbanden mit dominierender Stärke auftreten, bilden sich ausgeprägte Maxima, wie dasjenige bei 5885. Sind mehrere Banden einer Sequenz stark, bekommen wir breitere Banden wie diejenigen in dem Bereich 6300 bis 6600. Nun sollte man erwarten, daß das Leuchten nicht auf das Gebiet der Maxima begrenzt ist, und dies ist durch unsere Aufnahmen bestätigt. Betrachten wir die Nachthimmelspektren, z. B. Nr. 14 und 21 von Oslo, so sehen wir (sowohl an den auf der Tafel reproduzierten Spektren als an den Photometerkurven), daß viel zwischen die Maxima fallendes Licht vom Nachthimmel ausgesandt wird. Ein Vergleich mit Mondlichtspektren zeigt, daß dieser dunkle Hintergrund im roten Teil des Nachthimmelspektrums nicht auf Mondlicht oder zerstreutem Sonnenlicht beruht. Falls das gesamte recht starke Nachthimmelleuchten im Rot auf einer Superposition von Banden beruht, kann man nicht erwarten, mit einer Dispersion, wie der bei uns verwendeten, eine Feinstruktur zu bekommen. Einzelne Atomlinien [wie z. B. das O I-Triplett ( $^3P_{012} - ^1D_2$ )] wird man, wie Vegard für Nordlicht gezeigt hat, mit der verwendeten Dispersion erkennen.

Die in den Abbildungen wiedergegebenen Spektren sind mit einer effektiven Spaltbreite von 0,1 mm aufgenommen. Es wäre denkbar, daß eine Feinstruktur oder mehrere getrennte Maxima bei Verminderung der Spaltweite auftauchen würden. Wir haben deshalb in Oslo eine Aufnahme mit einer effektiven Spaltbreite von 25  $\mu$  gemacht. Die Platte wurde mehrere Nächte — im ganzen 36 Stunden — exponiert. Eine vergrößerte Reproduktion ist in Fig. 1, Nr. 30 gegeben.

Die Aufnahme zeigte die grüne Nordlichtlinie mit guter Schärfe, und das Maximum (*b*) bei 5885 ist beinahe so scharf wie die grüne Linie. Das zweite Maximum bei etwa 6370 hat noch den Charakter einer breiten Bande.

*Eine Feinstruktur ist also nicht vorhanden, und neue Maxima werden durch die Verengung der Spaltbreite nicht sichtbar.*

Die große Schärfe von (b) könnte darauf deuten, daß man es hier mit einer Atomlinie zu tun hätte. Das ist jedoch wahrscheinlich nicht der Fall, denn erstens ergibt eine Ausmessung, daß (b) mit etwa 50 % größerer Breite als die grüne Linie (a) auftritt, zweitens ist die große Schärfe damit in gutem Einklang, daß die Bande vom Stickstoffnachleuchten stammt, denn wir wissen ja, daß bei diesem Nachleuchten ausgewählte Banden emittiert werden, welche bei der verwendeten Dispersion das Aussehen von Linien haben können. Wegen der großen Schärfe läßt sich die Wellenlänge der Bande recht genau bestimmen. Die Ausmessung ergab:

$$\lambda = 5892,6 \text{ Å.}$$

Der in der Tabelle 1 angegebene etwas kleinere Wert beruht darauf, daß in einigen Fällen die Bande gegen kleinere Wellenlängen etwas verbreitert ist. Betrachten wir nur die Aufnahmen Nr. 14, 17, 21, 29, wo die (b)-Bande recht scharf auftritt, so findet man für diese die durchschnittliche Wellenlänge:

$$\lambda = 5894 \text{ Å.}$$

Die Bande (b) hat in ihrer schärfsten Form eine Wellenlänge von 5893. Diese entspricht der Wellenlänge des Multipletts der ersten positiven Stickstoffgruppe, welches durch den Übergang  $n'_1 = 9$  bis  $n'' = 5$  entsteht. Die stärksten Bandenköpfe haben die Wellenlängen 5905, 5898 und 5882. Mit einer so geringen Dispersion, daß die Komponenten nicht getrennt auftreten, findet Lecoq die Wellenlänge  $\lambda = 5891$ . Innerhalb der Fehlergrenze stimmt dieser Wert mit unserem Wert für die (b)-Bande überein<sup>1)</sup>.

*Die (b)-Bande in schärfster Form besteht also hauptsächlich aus dem Multiplett (9 — 5) der ersten positiven Stickstoffgruppe.*

Unsere Ergebnisse, betreffend die Zahl der getrennten Maxima und die Möglichkeit, mit der verwendeten Dispersion eine Feinstruktur zu entdecken, stehen in ausgesprochenem Widerspruch zu den Angaben von Sommer (8) und ebenso zu den von Cabannes (9) kürzlich mitgeteilten Ergebnissen. Die von Sommer und Cabannes verwendete Dispersion, wie man sie nach den gegebenen Dispersionsformeln berechnet, ist in Tabelle 3 gegeben.

<sup>1)</sup> Aus Nordlichtspektrogrammen, die mit viel größerer Dispersion aufgenommen sind, haben wir (4) die Wellenlänge 5891 Å gefunden.

Tabelle 3. Dispersion  $d\lambda/dn$  in Å/mm der Spektrographen.

$\lambda$	Sommer	Cabannes	Vegard und Tönsberg
5000	626	366	337
6000	1150	495	665
7000	1831	1054	1100

Sommer benutzt eine Spaltbreite von mehreren Zehntel Millimeter. Der Reduktionsfaktor von Spalt zum Spaltbild ist 8; so beträgt die effektive Spaltbreite auf der Platte etwa 40 bis 50  $\mu$ . Nun ist aber die Dispersion nur etwa die Hälfte der von uns verwendeten. Das Trennungsvermögen der Sommerschen Apparatur sollte mit der von uns bei breitem Spalt verwendeten übereinstimmen. Dies stimmt auch mit der Aussage von Sommer, daß er den Spalt so weit öffnet, daß Neonlinien auf der Platte noch gut definiert waren. Das gilt auch für unseren Spektrographen bei dem breitem Spalt, mit welcher die Aufnahmen der Fig. 1 gemacht sind. Diese sämtlichen Aufnahmen sind also mit ebenso großem Trennungsvermögen gewonnen, wie Sommer es für das von ihm beschriebene Spektrum verwendet hat. Während Sommer in dem Gebiete 5500 bis 6600 nicht weniger als 24 Linien angibt, haben wir unter Verwendung von sehr verschiedener Expositionszeit und verschiedenem Schwärzungsgrad im langwelligen Teil niemals mehr als die grüne Nordlichtlinie und drei (in vielen Fällen nur zwei) Maxima in Rot beobachten können. Selbst mit dem engen Spalt von 25  $\mu$  und einem etwa zweimal größeren Auflösungsvermögen als dem von Sommer benutzten haben wir keine neuen Maxima und keine Feinstruktur entdecken können. Die Ergebnisse von Sommer sind uns deshalb unerklärbar. Da er keine Reproduktion seines Spektrogramms oder von Photometerkurven gibt, lassen sich die Sommerschen Angaben nicht genauer beurteilen.

Die von Cabannes benutzte Dispersion (Tabelle 3) und Spaltbreite (0,27  $\mu$  auf der Platte) gibt ungefähr dasselbe Trennungsvermögen von Linien wie das von uns bei der kleinsten Spaltbreite erreichte. Auf seinem Originalspektrogramm sieht er direkt mit bewaffnetem Auge nur einige Banden; soweit wir erkennen können, stimmen seine Banden in dem hier betrachteten Spektralgebiet mit den früher von uns angegebenen überein. Cabannes vertritt aber nun die Ansicht, daß Linien und Maxima, die nicht mit der Lupe auf der Platte zu entdecken sind, doch mit Hilfe des Registrierphotometers erkennbar werden. Dieser Auffassung können wir uns nicht anschließen, und sie stimmt nicht mit unseren jahrelangen Erfahrungen



überein. Haben die Platten eine Grundschwärzung oder Körnchen, Striche usw. in der Kolloidschicht, so bekommen wir zackenförmige Photometerkurven, und diese Unregelmäßigkeit ist um so größer, je enger der benutzte Photometerspalt ist. Fällt eine schwache Linie in ein Gebiet mit Grundschwärzung, was bei den Nachthimmelspektren immer der Fall sein wird, so ist *es in der Tat schwer, eine wirklich sichtbare schwache Linie photometrisch zu erkennen*, denn sie wird leicht durch die erwähnten — von den Grundschwärzungen und zufälligen Körnchen herrührenden — Unregelmäßigkeiten der Schwärzungskurve maskiert. Kann man auf der Platte keine Linien sehen, so ist es selbstverständlich nicht erlaubt, die Kurvenzacken als reelle Linien zu deuten.

Die von Cabannes angegebene Linienstruktur ist also (abgesehen von den auf der Platte sichtbaren Maxima) ganz illusorisch. Auch gibt Cabannes keine Reproduktion der Spektren, aber die gegebenen Photometerkurven und die Mitteilung, die er über seine Methode zur Auffindung von neuen Linien macht, genügen doch für uns zur Beurteilung seiner Resultate betreffend die Feinstruktur im Spektrum des Nachthimmellichtes. Und wir finden, daß die Existenz der von Sommer und später von Cabannes angegebenen und näher fixierten Feinstruktur im Spektrum des Nachthimmellichtes noch nicht wissenschaftlich begründet ist. Da die angegebenen vielen Wellenlängen der Feinstrukturlinien illusorisch sind, hat es auch keinen Zweck, auf ihre Interpretation näher einzugehen. Unsere eigene Auffassung betr. die Deutung des Nachthimmelspektrums ist in dieser und in früheren Abhandlungen schon gegeben.

Wir möchten ausdrücklich betonen, daß es von größter Bedeutung ist, daß nur objektiv und sicher festgestellte Linien und Banden mitgeteilt werden. Auch bei der weiteren Deutung des Spektrums des Nordlichtes und des Nachthimmellichtes ist es dringend notwendig, daß man nur die sicher festgestellten spektralen Eigenschaften berücksichtigt, und vor allem ist es wichtig, daß man seine Überlegungen auf die genauesten Wellenlängenmessungen bezieht.

Bei ihrer Besprechung des Nordlichtspektrums haben sowohl Sommer als Cabannes die älteren Wellenlängenmessungen, welche in dem betrachteten Spektralgebiet sich nur auf spektroskopische Okularbeobachtungen beziehen, herangezogen. So wertvoll diese Beobachtungen seinerzeit waren, so haben sie doch gegenüber den neueren Messungen geringen Wert, indem die früher okular gefundenen Wellenlängen mit viel größeren Fehlern behaftet sind. Selbst für die starke grüne Linie schwanken die Wellen-

längenangaben um mehr als 40 Å, und die Messungen von Gyllenskjöld aus dem ersten Polarjahre 1882 zeigen Schwankungen von 12 Å.

Bei Verwendung von Spektroskopen mit großer Dispersion und mit hochwertigen Meßvorrichtungen hat wohl Vegard den Meßfehler für die starke grüne Linie auf einen Bruchteil eines Angströms herunterdrücken können, aber für die übrigen nur in den sehr starken Nordlichtern gerade sichtbaren Linien ist die Einstellungsgenauigkeit sehr vermindert, so daß man selbst mit hochwertigen Spektroskopen großer Dispersion sehr ungenaue Wellenlängenwerte bekommt. Wenn man dann mit solchen Hilfsmitteln arbeitet, daß die Wellenlänge der grünen Linien auf 12 Å oder mehr fehlerhaft ist, so werden die Wellenlängen der übrigen Linien und Banden mit noch viel größeren Fehlern behaftet sein. Besonders im langwelligen Teil, wo die Dispersion sehr gering war, kann man aus den älteren Okularbeobachtungen nur schließen, daß in dem Bereich der angegebenen Wellenlänge etwas gesehen ist, und es läßt sich oft nicht mit Sicherheit feststellen, ob die für einen Bereich angegebenen Wellenlängen sich auf dieselben oder auf verschiedene Erscheinungen beziehen. Eine Ausnahme bildet die Linie bei 6300, die in gewissen Fällen mit erheblicher Stärke auftreten kann, aber auch für diese schwanken die älteren Wellenlängenangaben um mehr als 20 Å. Bei der Deutung des Nordlichtspektrums muß man die spektrographisch erkannten und gemessenen Linien und Banden zugrunde legen, und bis jetzt ist man wesentlich auf die von Vegard und seinen Mitarbeitern mitgeteilten Ergebnisse über Wellenlängen und Intensitätsverteilung im Nordlichtspektrum angewiesen.

### *Zusammenfassung.*

1. Im Anschluß an die früher mitgeteilten Ergebnisse über die Beziehung zwischen den Spektren von Nordlicht und Nachthimmellicht in Tromsø, haben wir eine Reihe von vergleichbaren Spektrogrammen von Nordlicht in Oslo und in Tromsø aufgenommen, und miteinander und mit vergleichbaren Aufnahmen des Nordlichtspektrums zusammengehalten.

2. Die Spektrographen werden zwischen Tromsø und Oslo hin und her geschickt, um Nachthimmelspektren von Oslo und Nordlichtspektren auf derselben Platte zu bekommen.

3. Der früher gefundene typische Unterschied zwischen dem Nachthimmellicht in Tromsø und dem Nordlicht gilt auch für das Nachthimmellicht in Oslo.

4. Die im Nachthimmellicht gefundene große Stärke der roten Banden im Vergleich mit der grünen Linie ist für Oslo noch stärker ausgeprägt als für Tromsø.

5. Die roten Maxima im Nachthimmellicht fallen mit entsprechenden Maxima im Nordlichtspektrum annähernd, aber nicht genau zusammen. Dieser Befund erklärt sich, wenn wir berücksichtigen, daß das Nordlichtspektrum primär durch elektrische Strahlen erregt wird, während das Nachthimmelspektrum wesentlich durch aktivierte Gase (Stickstoff) entsteht. Die beiden Anregungsprozesse bedingen eine verschiedene Auswahl von Schwingungsbanden der ersten positiven Gruppe und eine entsprechend verschiedene Intensitätsverteilung, welche die Verschiebung der Maxima erklärt.

6. In dem Nachthimmellicht von Oslo verschwindet oft das Maximum bei 6300. Dies deutet darauf hin, daß gewöhnlich die relative Intensität der Linie O I ( $^3P_2 - ^1D_2$ ) derjenigen der grünen Linie folgt. Unter Umständen kann aber diese rote Linie gerade wie im Nordlicht mit erheblicher Verstärkung auftreten.

7. Wenn das Maximum bei 6300 im Nachthimmellicht verschwindet, besteht das Spektrum im Rot aus zwei Banden ( $b$ ) und ( $e'$ ). Die erste Bande ( $b$ ) kann unter Umständen das Aussehen einer etwas diffusen Linie mit der Wellenlänge 5893 haben. Die Bande ( $e'$ ) ist sehr breit und das Maximum liegt zwischen 6350 und 6400. In dem ganzen langwelligen Bereich wird viel Licht vom Nachthimmel emittiert.

8. Die scharfe Bande 5893 ist mit der Schwingungsbande ( $n' = 9 \rightarrow n'' = 5$ ) der ersten positiven Gruppe identisch. Die große Schärfe stimmt damit überein, daß das Nachthimmellicht als eine Art von Stickstoffnachleuchten aufzufassen ist. Die diffuse  $e'$ -Bande ist, wie früher angegeben, durch die Schwingungssequenz  $n' - n'' = 2$  der ersten positiven Gruppe hervorgerufen.

9. Selbst in stark exponierten Nachthimmelspektren von Oslo treten Banden der ersten negativen und der zweiten positiven Gruppe nicht auf; das deutet darauf hin, daß diese Banden im typischen Nachthimmellicht nicht vorkommen. Wenn man sie in Nachthimmelspektren von Tromsø und auch niedrigerer Breiten in gewissen Fällen sieht, so beruht das wohl wahrscheinlich auf einer Vermischung mit Nordlicht.

10. Selbst unter Verwendung sehr enger Spalte haben wir im langwelligen Teil des Spektrums vom Nachthimmellicht nur die erwähnten Maxima und keine andere Feinstruktur entdecken können. Die von Sommer

und später von Cabannes angegebene große Linienzahl hat sich bei unseren Untersuchungen nicht bestätigt. Die von diesen Forschern mitgeteilte Feinstruktur und entsprechenden Wellenlängen müssen wir aus näher angegebenen Gründen als illusorisch ansehen.

Bei dieser Untersuchung haben uns die Herren cand. real. S. Stensholt und cand. real. H. Th. Ringdal und die Studenten O. Krogness und G. Kvifte in wertvoller Weise geholfen und wir möchten dafür gern unseren besten Dank aussprechen.

Äußerst wertvoll für die Durchführung dieser Untersuchungen sind auch die Mittel, welche wir von Statens Forskningsfond und Universitetets Jubileumsfond bekommen haben.

*Literaturverzeichnis.*

- 1) L. Vegard u. E. Tönsberg, ZS. f. Phys. **88**, 709, 1934. — 2) L. Vegard, Geophys. Publ. **9**, Nr. 11, 1932. — 3) L. Vegard, ebenda **10**, Nr. 4, 1933. — 4) L. Vegard u. L. Harang, ebenda **10**, Nr. 5, 1933. — 5) Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. London (A) **106**, 117, 1924; **109**, 429, 1925; **119**, 11, 1928; **131**, 376, 1931. — 6) V. M. Slipher, Lowell Obs. Circular 1931. — 7) K. R. Ramanathan u. J. V. Karandikar, Nature **132**, 749, 1933. — 8) L. A. Sommer, ZS. f. Phys. **77**, 374, 1932. — 9) J. Cabannes, Journ. de phys. et le Radium **5**, 601, Dezember 1934. — 10) Joseph Kaplan, Phys. Rev. **45**, 671, 675, 1934. — 11) Joseph Kaplan, Nature **134**, 289, 1934.

Oslo, Das Physikalische Institut.

Tromsø, Das Nordlichtobservatorium.



## Die Diffusion des Wasserstoffs im Palladium.

Von **B. Duhm** in Göttingen.

Mit 15 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Februar 1935.)

Durch Diffusionsmessungen von Wasserstoff im Palladium wird festgestellt, daß bei Wasserstoffkonzentrationen zwischen 0 und 30 und zwischen 800 und 1000 Metallvolumina Lösungsphasen des Wasserstoffs bestehen, in denen ungehindert Diffusion stattfindet. Für diese Konzentrationen wird der Diffusionskoeffizient und die Beweglichkeit im elektrischen Felde gemessen. Aus dem Verhältnis Beweglichkeit zu Diffusion der Lösungsphasen wird die effektive Ladung der Protonen im Palladium bestimmt und gleich einem kleinen Bruchteil der Elementarladung gefunden. Die Phase 800 Metallvolumina hingegen, die sich bei einer mittleren Beladung von 30 Metallvolumina an ausbildet, diffundiert als solche nicht, sobald in der Umgebung eine Wasserstoffkonzentration von 30 Metallvolumina existiert.

### Einleitung.

Über das Verhalten des Wasserstoffs im Palladium ist eine sehr große Zahl von Arbeiten veröffentlicht worden<sup>1)</sup>. Die Hauptresultate sind folgende: Steigert man von kleinen Konzentrationen ausgehend den Wasserstoffgehalt des Pd, so ändert sich anfänglich eine Reihe Parameter des Pd stetig, z. B. der elektrische Widerstand<sup>2)</sup>, und nach einigen Autoren<sup>3)</sup> um sehr kleine Beträge die Gitterkonstante des Pd-Metall. Sobald eine Konzentration erreicht ist, die bei Zimmertemperatur etwa 30mal dem Eigenvolumen des Metalles an Wasserstoff von Atmosphärendruck entspricht, beginnt eine neue Phase sich auszubilden mit einer etwa um 2,8% veränderten Gitterkonstante. Mit zunehmendem Wasserstoffgehalt nimmt die Zahl dieser Kristallite stetig zu, bis bei etwa 800 Drahtvolumina = 0,64 H/Pd nur

<sup>1)</sup> Literaturangaben siehe bei F. Krüger u. G. Gehm, Ann. d. Phys. (5) **16**, 174, 1933. — <sup>2)</sup> F. Fischer, ebenda **20**, 503, 1906; G. Wolf, ZS. f. phys. Chem. **87**, 575, 1914; B. Beckmann, Ann. d. Phys. **46**, 481, 1915; A. Puodziukynas, ZS. f. Phys. **46**, 253, 1927; Gmelins Handb. d. anorg. Chem., 8. Aufl., Systemnummer 2, 1927; J. O. Linde u. G. Borelius, Ann. d. Phys. **84**, 747, 1927; A. Coehn u. W. Specht, Z. f. Phys. **62**, 1, 1930; A. Coehn u. H. Jürgens, ebenda **71**, 179, 1931; F. Krüger u. G. Gehm, Ann. d. Phys. (5) **16**, 174, 1933; H. Brüning u. A. Sieverts, ZS. f. phys. Chem. (A) **163**, 409, 1933; H. Hagen u. A. Sieverts, ebenda (A) **165**, 1, 1933. — <sup>3)</sup> M. Yamada, Phil. Mag. **45**, 241, 1933; F. Krüger u. A. Sacklowsky, Ann. d. Phys. **78**, 72, 1925; G. Bredig u. R. Allolio, ZS. f. phys. Chem. **126**, 50, 1927; J. O. Linde u. G. Borelius, Ann. d. Phys. **84**, 747, 1927; I. D. Hanawalt, Phys. Rev. **33**, 444, 1929; F. Krüger u. G. Gehm, Ann. d. Phys. (5) **16**, 174, 1933; G. Rosenhall, Ann. d. Phys. **18**, 150, 1933.

diese Phase übrig geblieben ist. Diese Phase wollen wir in Zukunft als 800-Phase bezeichnen. Durch Elektrolyse ist es möglich, noch mehr Wasserstoff vom Pd aufnehmen zu lassen bis etwa 0,85 H/Pd, ohne daß im Kristallgitter durch diesen Überschußwasserstoff wesentliche Änderungen auftreten. Beginn und Abschluß der Bildung der 800-Phase äußern sich auch durch Knickpunkte in Diagrammen des elektrischen Widerstandes<sup>1)</sup>. Die Ausbildung der Phase mit größerem Gitterabstand bedingt eine Längenänderung des beladenen Metalles, die, wie es nach oben verständlich ist, etwa proportional mit der Beladung erfolgt (Knicke im Längendiagramm treten analog denen im Widerstandsdiagramm auf)<sup>2)</sup>. Auch das magnetische Verhalten<sup>3)</sup> des Pd ändert sich durch die Wasserstoffbeladung. Das paramagnetische, reine Pd wird durch Ausbildung der 800-Phase allmählich diamagnetisch. Vogt<sup>3)</sup> kann das Verhalten der Palladiumwasserstofflegierung (0,64 H/Pd) am besten durch die Annahme beschreiben, daß PdH<sup>+</sup>-Ionen sich gebildet haben. Die Vermutung, daß in dem Gebiet zwischen 0 und 30 Drahtvolumina und in dem Gebiet über 800 Drahtvolumina echte Lösungen des Wasserstoffs auftreten, ist verschiedentlich — am klarsten von Sieverts und seinen Mitarbeitern — ausgesprochen worden, während die 800-Phase als eine intermetallische Verbindung betrachtet wird.

Eine wesentliche Vertiefung der Kenntnisse über das System Palladium — Wasserstoff brachten Arbeiten von Coehn und seinen Schülern<sup>4)</sup>, in denen nach drei voneinander unabhängigen Methoden bewiesen wurde, daß der Wasserstoff im Pd in Richtung des positiven elektrischen Stromes wandert. Darüber hinaus ist in diesen Arbeiten die Wanderungsgeschwindigkeit und daraus die Beweglichkeit der geladenen Wasserstoffpartikel im Pd bestimmt worden, sowie die Temperaturabhängigkeit ihrer Beweglichkeit. Da wir auf diese Arbeiten weiter unten zurückzugreifen haben, müssen wir kurz die Methodik der Coehnschen Untersuchungen besprechen. Allen drei Methoden ist gemeinsam, daß das mittlere Stück eines Pd-Drahtes durch Elektrolyse bis zur Sättigung ( $\sim 1000$  Drahtvolumina) beladen wurde und das Vordringen des Wasserstoffs in den unbeladenen Teil mit und ohne Stromdurchgang messend verfolgt wurde. Als Indikator für das Eindringen des Wasserstoffs in eine ursprünglich unbeladene Zone wurde benutzt:

<sup>1)</sup> Siehe Fußnote 2, S. 434. — <sup>2)</sup> Siehe F. Fischer, Ann. d. Phys. **20**, 503, 1906. — <sup>3)</sup> H. T. Briggs, Phil. Mag. **6**, 161, 1916; J. Aharoni u. F. Simon, ZS. f. phys. Chem. (B) **4**, 175, 1929; E. Vogt, Ann. d. Phys. **14**, 1, 1932; B. Svensson, Ann. d. Phys. **18**, 299, 1933. — <sup>4)</sup> A. Coehn, ZS. f. Elektrochem. **35**, 676, 1929; A. Coehn u. W. Specht, ZS. f. Phys. **62**, 1, 1930; A. Coehn u. H. Jürgens, ebenda **71**, 179, 1931; A. Coehn u. K. Sperling, ebenda **83**, 291, 1933.

1. Das Auftreten des Wasserstoffpotentials an den entsprechenden Drahtstellen. 2. Die schwärzende Wirkung wasserstoffbeladener Drahtstellen auf die photographische Platte durch Bildung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Luftsauerstoff. Mit diesen Indikatoren wurde direkt das unsymmetrische Vorranschreiten des Wasserstoffs in Richtung bzw. gegen die Richtung des elektrischen Stromes nachgewiesen und somit die Wirkung der Diffusion ausgeschaltet. Ob dabei der gesamte Wasserstoff der verschiedenen Phasen gleichmäßig von der Wirkung des elektrischen Feldes erfaßt wird, oder nur derjenige, der, wie wir annehmen wollen, im Lösungszustand sich befindet, bleibt dabei offen. Die Empfindlichkeit der Indikatoren ist von Coehn und seinen Mitarbeitern abgeschätzt worden. Aus ihren Resultaten und den in der vorliegenden Arbeit zu besprechenden Resultaten über die Diffusion des Wasserstoffs läßt sich mit Sicherheit entnehmen, daß die Empfindlichkeit der Indikatoren genügt, um den Wasserstoffgehalt der niedrigen Lösungsphase nachzuweisen, so daß die Beweglichkeitsmessungen sich auf diese beziehen. Hierauf kommen wir später noch zurück.

In einer dritten Methode versucht Coehn die Verschiebung des gesamten Wasserstoffgehaltes in Richtung des elektrischen Stromes durch Messung des elektrischen Widerstandes von Teilstücken des Drahtes zu untersuchen. Hier ergeben sich Beweglichkeiten, die von denen der anderen Methoden um etwa einen Faktor 2 abweichen. Diskutiert man näher die Empfindlichkeit dieser Methode, so lassen sich keine sicheren Schlüsse ziehen, ob unter den von Coehn angewandten Versuchsbedingungen nur der gelöste Wasserstoff gewandert ist, oder die 800-Phase mit der gleichen oder einer kleineren Geschwindigkeit.

Schmidt<sup>1)</sup> und unabhängig Franck<sup>2)</sup> haben anschließend an die Resultate von Coehn Zusammenhänge zwischen der katalytischen Wirkung von Pd und anderen Metallen, die Wasserstoff lösen, bei Hydrierungsprozessen veröffentlicht. Wir bringen aus den Überlegungen nach der Darstellungsweise von Franck dasjenige, was in einem engeren Zusammenhang mit dem Thema dieser Arbeit steht.

---

<sup>1)</sup> In der Franckschen Arbeit ist auf die Schmidtsche mit dem Bemerkungen hingewiesen, daß Schmidt offenbar von anderen physikalischen Vorstellungen ausging. In einem Briefwechsel zwischen beiden Autoren ergab sich, daß der Unterschied mehr einen Unterschied der Darstellung als der physikalischen Auffassung der Autoren bedeutet. Prof. Franck bat mich, an dieser Stelle hierauf hinzuweisen, und die Priorität der Schmidtschen Arbeit zu betonen. — O. Schmidt, Chem. Rev. **12**, Nr. 3, 1933, und an anderen Orten. — <sup>2)</sup> J. Franck, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen, Math.-Phys. Klasse, Fachgr. 2, Nr. 44, S. 293, 1933.



Aus den Coehnschen Resultaten folgt, daß der Wasserstoff im Pd zum Teil in Protonen und Elektronen zerfallen ist. Aus der Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit ergibt sich, daß die Protonen, etwa wie bei einem Halbleiter die Elektronen, gebunden sind, jedoch durch eine Energiezufuhr von  $\sim 0,3$  e-Volt losgelöst werden. Man kann dann einen Kreisprozeß angeben, der es gestattet, die Arbeit  $\varphi^+$  zu berechnen, die sich ergibt, wenn ein Proton vom Pd aufgenommen wird und im Innern des Pd frei bleiben soll. Man erhält folgende Gleichung:

$$Q = -D_{\text{H}_2} - 2J_{\text{H}} + 2D_{\text{PdH}^+} + 2\varphi_{\text{e}} + 2\varphi^+.$$

In der Gleichung bedeutet  $Q$  die Absorptionswärme des Wasserstoffs,  $D_{\text{H}_2}$  Dissoziationswärme des Wasserstoffmoleküls,  $J_{\text{H}}$  Ionisierungsarbeit des H-Atoms,  $D_{\text{PdH}^+}$  Dissoziationsarbeit von  $\text{PdH}^+$  im Metall,  $\varphi_{\text{e}}$  Abtrennungsarbeit eines Elektrons vom Metall,  $\varphi^+$  die gesuchte Größe. Setzen wir die Werte ein, wobei wir die Wärmetönungen, um nicht zu große Zahlen zu bekommen, im Voltmaß angeben (1 Volt-Elektron = 23 kcal), so erhalten wir

$$0,4 = -4,4 - 27,2 + 0,6 + 10 + 2\varphi^+,$$

$$\varphi^+ = 10,7 \text{ Volt.}$$

Die Genauigkeit, mit der  $\varphi^+$  auf diese Weise bestimmt wird, ist begrenzt durch die Ungenauigkeit, mit der man  $\varphi_{\text{e}}$  kennt, sowie durch die Tatsache, daß mit Gesamtenergien anstatt mit freien Energien gerechnet wird. Man wird den Fehler nicht größer als etwa  $\pm 1/2$  Volt einschätzen<sup>1)</sup>. Wenn auch dieser Wert für  $\varphi^+$  nicht sehr genau sein wird, so ist doch sehr auffällig, daß  $\varphi^+$  wesentlich größer ist als  $\varphi_{\text{e}}$  und von der gleichen Größenordnung wie die Ionisierungsspannung des Wasserstoffs. Franck hat daraus den Schluß gezogen, daß abgesehen von Spiegelbildkräften auf das Proton im Innern des Pd noch spezielle Kräfte wirken müssen. Er vermutete als Energiequelle eine Schwarmbildung der Elektronenwolke des Pd um das Proton herum in Analogie zu der Theorie von Debye über die hochkonzentrierten starken Elektrolyte.

Ganz neuerdings haben Herzfeld und Goeppert-Mayer<sup>2)</sup> die Energie der Schwarmbildung entsprechend der Franckschen Vorstellung quantitativ berechnet und gefunden, daß der Anteil von  $\varphi^+$ , der durch Schwarmbildungseffekte erklärt werden kann, etwa 6 Volt beträgt. Man wird erwarten, daß die Schwarmbildung den Einfluß eines äußeren elektri-

<sup>1)</sup> Siehe Fußnote 2, S. 436. — <sup>2)</sup> K. F. Herzfeld u. M. Goeppert-Mayer, ZS. f. phys. Chem. (B) **26**, 203, 1934.



schen Feldes zu einem sehr großen Teil abschirmt, was die Beweglichkeit im Verhältnis zum Diffusionskoeffizienten wesentlich herabdrücken sollte. In der Gleichung

$$\frac{u}{D} = \frac{n \cdot e_{\text{eff.}}}{p},$$

worin  $u$  die Beweglichkeit,  $D$  den Diffusionskoeffizienten,  $n$  die Zahl der Partikel,  $e_{\text{eff.}}$  die wirksame Ladung und  $p$  den Atmosphärendruck bedeuten, sollte bei Einsetzung der Werte für  $u$  und  $D$  ein  $e_{\text{eff.}}$  sich ergeben, das wesentlich kleiner ist als die Elementarladung.

Zur Nachprüfung wurden die im folgenden beschriebenen Messungen des Diffusionskoeffizienten des Wasserstoffs im Pd ausgeführt.

Über den Rahmen dieser Aufgabenstellung hinaus haben sich durch Untersuchungen der Diffusion nach verschiedenen Methoden eine Reihe von Tatsachen ergeben, die für die Kenntnis des Systems

Palladium — Wasserstoff von Wichtigkeit sind.

Die älteren Messungen, in denen die Diffusion des Wasserstoffs von Drahtstücken aus, in denen höhere

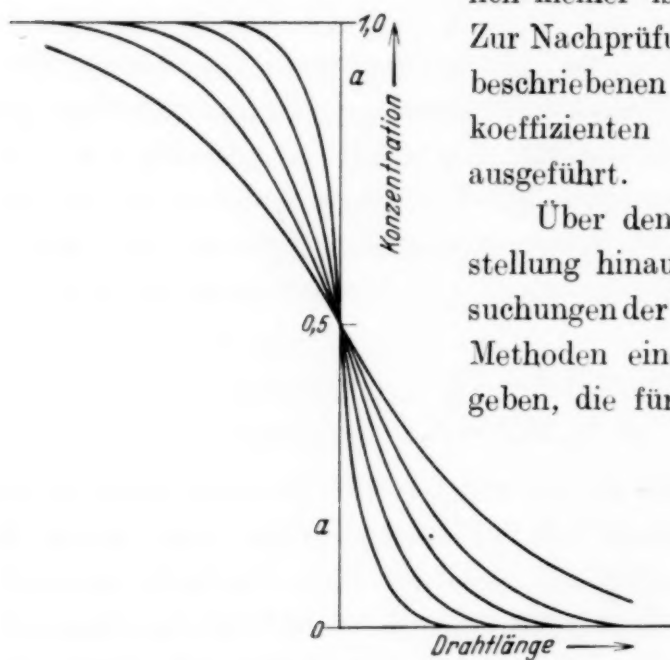


Fig. 1.

Konzentration herrschte, zu Stellen niedriger Konzentration verfolgt wurde, genügen praktisch nur dazu, die Diffusion nachzuweisen. Will man die Diffusionskonstante unter verschiedenen Bedingungen messen, so muß man von einer gegebenen Anfangsverteilung ausgehen und die Änderung dieser Verteilung mit der Zeit quantitativ verfolgen.

Da ein linearer Abfall der Konzentration längs des Drahtes als Anfangsverteilung sich, wie sich experimentell ergab, schwer erzielen ließ, so wurde die Verteilung, die der gebrochenen Linie  $a$  der Fig 1 entspricht, gewählt, da aus ihrer zeitlichen Veränderung sich ebenfalls der Diffusionskoeffizient einfach berechnen läßt.

Aus der allgemeinen Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

erhält man für diesen speziellen Fall als Lösung folgenden Ausdruck:

$$c(x, t) = \frac{1}{2} \left( 1 + \Phi \left( \frac{x}{2 \sqrt{Dt}} \right) \right)^1.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, daß man nur die ersten Kurven zur Auswertung benutzt, d. h. die Diffusion nur über eine so lange Zeit verfolgt, daß an den Enden des Pd-Drahtes oder-Blechtes der Anfangszustand der Konzentration noch erhalten ist.

#### Ableitung.

Ansatz: 
$$c = g(t) \begin{Bmatrix} \cos \\ \sin \end{Bmatrix} kx.$$

Durch Einsetzen in die obige Differentialgleichung erhält man:

$$\begin{aligned} g'(t) &= Dk^2 g(t) = 0, \\ g(t) &= e^{-Dk^2 t}. \end{aligned}$$

Ansatz für  $c(x, t)$ :

$$c(x, t) = \int_0^\infty [A(k) \cos kx + B(k) \sin kx] e^{-Dk^2 t} dk, \quad (1)$$

worin  $A(k)$  und  $B(k)$  noch willkürliche Funktionen von  $k$  sind.

Andererseits nach Fourier:

$$c(x, t) = \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dk \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta, t) \cos k(x - \zeta) d\zeta. \quad (2)$$

Für  $t = 0$  sei die Anfangsverteilung der Konzentration gegeben als  $c(x, 0)$ . Dann folgt aus (1):

$$c(x, 0) = \int_0^\infty [A(k) \cos kx + B(k) \sin kx] dk \quad (3)$$

und aus (2):

$$\begin{aligned} c(x, 0) &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty dk \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta, 0) (\cos kx \cos k\zeta + \sin kx \sin k\zeta) d\zeta, \\ c(x, 0) &= \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \sin kx dk \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta, 0) \sin k\zeta d\zeta + \frac{1}{\pi} \int_0^\infty \cos kx dk \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta, 0) \cos k\zeta d\zeta. \quad (4) \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Ich möchte Herrn Prof. Prager für freundliche Unterstützung bei der Lösung der obigen Gleichung meinen herzlichsten Dank sagen.

Vergleich von (3) und (4) liefert:

$$A(k) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta, 0) \cos k\zeta \, d\zeta,$$

$$B(k) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta, 0) \sin k\zeta \, d\zeta.$$

Dies eingesetzt in (1) gibt die Lösung:

$$c(x, t) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} e^{-Dk^2 t} \, dk \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta, 0) \cos k(x - \zeta) \, d\zeta,$$

oder bei Vertauschung der Integrandenreihenfolge:

$$c(x, t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta, 0) \, d\zeta \int_0^{\infty} e^{-Dk^2 t} \cos k(x - \zeta) \, dk,$$

$$c(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{D}\sqrt{\pi t}} \int_{-\infty}^{+\infty} c(\zeta, 0) e^{-\frac{(x-\zeta)^2}{4Dt}} \, d\zeta.$$

Für den speziellen Fall der Fig. 1 ergibt sich:

$$c(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{D}\pi t} \int_0^{\infty} e^{-\frac{(x-\zeta)^2}{4Dt}} \, d\zeta;$$

mit

$$z = \frac{x - \zeta}{2\sqrt{Dt}} \quad \text{und} \quad dz = -\frac{d\zeta}{2\sqrt{Dt}}$$

erhält man:

$$c(x, t) = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{x/2\sqrt{Dt}}^{-\infty} e^{-z^2} \, dz,$$

$$c(x, t) = \frac{1}{2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{x/2\sqrt{Dt}} e^{-z^2} \, dz = \frac{1}{2} \left\{ \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) - \underbrace{\Phi(-\infty)}_{-1} \right\}.$$

Also:

$$c(x, t) = \frac{1}{2} \left( 1 + \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \right)$$

oder

$$2\left(c - \frac{1}{2}\right) = \Phi\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right).$$

Statt der rechnerischen Auswertung war es praktischer, eine graphische Methode zu benutzen, die automatisch eine gute Mittelwertbildung gestattete. Wir kommen weiter unten bei der praktischen Auswertung der Meßresultate auf diese Methode kurz zurück.

*Meßmethode 1.* Wie in der Einleitung ausgeführt, erfolgt bei nicht zu kleinen Wasserstoffkonzentrationen eine Verlängerung des beladenen Metallstückes proportional mit der Wasserstoffbeladung. Es wurde versucht, die Längenänderung zur Messung der Diffusion auszunutzen. Auf einem Pd-Draht (0,1 mm dick und 80 mm lang) wurden Marken in etwa 1 mm Abstand angebracht. Solche Drähte wurden dann zur Hälfte zum Teil mit etwa 600, zum Teil mit etwa 1000 Drahtvolumina beladen und die Abstandsänderung der Marken auf der beladenen und unbeladenen Seite des Drahtes untersucht. Die Marken sollten gesetzmäßig als Funktion der Zeit auf der beladenen Seite zusammenrücken, auf der unbeladenen Seite voneinander rücken. Da sie den Beladungsprozeß nicht stören und bei der Gitterzerrung nicht abplatzen sollten, erwies es sich nach einer Reihe von Vorversuchen am günstigsten, dünne Pd-Drähte (0,015 mm dick) sorgfältig an den dicken Draht so anzuschweißen, daß sie nur an einem möglichst kleinen Punkte zusammenhingen. Dies gelang ohne Beschädigung des dickeren Drahtes und erlaubte eine große Meßgenauigkeit.

Während der ganzen Meßzeit wurde der Draht, um ein Entweichen des Wasserstoffs zu verhindern, nach Coehn<sup>1)</sup> in einem Xylolbad aufbewahrt. Die Messung selbst erfolgte in einem Zeitabstand von etwa 20 Stunden.

Als praktisch erwies es sich, den Draht an einem Glasgestell zu befestigen, und ihn, während er sich in der mit Xylol gefüllten Küvette befand, in größeren Zeitabständen zu photographieren. Sechs Aufnahmen kamen dabei auf dieselbe Platte. Die Beladung der einen Drahthälfte mit Wasserstoff wurde in derselben Küvette ausgeführt, wobei die Küvette mit Schwefelsäure zur Hälfte gefüllt war; die Schwefelsäure wurde bis zum Rand der Küvette mit Xylol überschichtet. Nach der Beladung wurde die Schwefelsäure abgehebert und entsprechende Mengen Xylol nachgefüllt.

An Stelle der in Fig. 1 beschriebenen, theoretisch zu erwartenden Kurven ergab diese Methode ein vollkommen anderes Bild, wie es schematisch durch Fig. 2 und 3 dargestellt wird.

Kurve *a* in Fig. 2 ergab nach Ausweis der Markenstellungen die Anfangsverteilung, Kurve *b* die Verteilung nach Ablauf einer längeren Zeit. Wenn die einfache Verschiebung des steilen Abfalls unter gleichzeitiger schwacher

<sup>1)</sup> Siehe Fußnote 4, S. 435.



Senkung des oberen Niveaus nach Ablauf von 3 bis 4 Tagen eingetreten war, so änderte sich das Bild praktisch nicht mehr. Nach längerer Zeit ging vielleicht etwas Wasserstoff verloren, aber der scharfe Abfall blieb scharf.

Der Fall der Fig. 3 unterscheidet sich vom vorigen experimentell darin, daß etwas schwächere Beladungen (etwa 600 Drahtvolumina) vorgenommen wurden. Dann bildete sich ganz in der Nähe der Beladungsgrenze ein Maximum der Konzentration aus. In einigen Tagen wuchs dieses Maximum auf Kosten seiner Umgebung, der Steilabfall wurde etwas flacher, aber auch in diesem Falle war keine Annäherung an das theoretische Kurvenbild zu

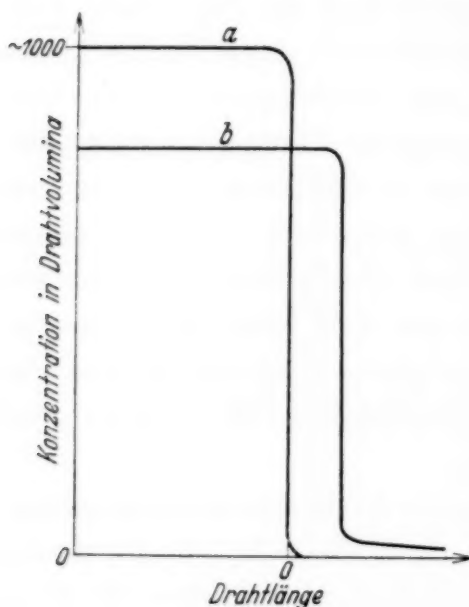


Fig. 2.

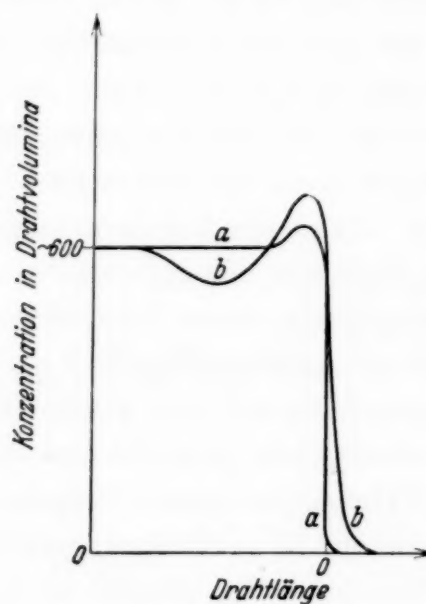


Fig. 3.

erzielen. Da bei dieser Methode, die Beladungsstärke durch die Längenänderung festzustellen, die Wasserstoffverteilung nur indirekt erschlossen wurde, so gingen wir dazu über, die tatsächliche Wasserstoffverteilung längs eines Drahtes direkt zu messen.

*Meßmethode 2.* Das Prinzip dieser Methode ist folgendes: Ein elektrolytisch zur Hälfte mit Wasserstoff beladener Pd-Draht wird einige Zeit nach der Beladung in kleine Stückchen von etwa 2 mm Länge zerschnitten. Jedes dieser Stückchen kommt in eine Hochvakuumapparatur, wird dort geglüht und der Druck des ausgetriebenen Wasserstoffs mit einem MacLeod gemessen. Da das Volumen des Glühgefäßes und des Mac Leods bekannt ist, der hierin erhaltene Wasserstoffdruck gemessen und außerdem die Länge und Dicke des Drahtstückchens bestimmt sind, kann man den Wasserstoffgehalt eines solchen Stückchens ausrechnen. So bekommt man also für die ganze Länge eines Drahtes die wirkliche Wasserstoffverteilung.

Über die Hochvakuumapparatur ist folgendes zu sagen. An den Enden der gänzlich in Glas eingewickelten Zuführungsdrähte sitzen zwei kleine Platinösen, durch die das zu glühende Pd-Drähtchen gesteckt wird. Da nur ein mehrmaliges kurzes Glühen des Pd-Drahtes notwendig ist und die Platinösen im Verhältnis zu dem Pd-Draht sehr dick sind, werden sie nicht heiß. Um beim Auswechseln der Drähtchen nicht zu viel Zeit zu verlieren, wird Luft nur in das Glühgefäß gelassen, Mac Leod und Pumpen hingegen durch Hähne abgesperrt. Nach Einführung des nächsten Stückchens wird mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe das Glühgefäß wieder ausgepumpt, und dann erst wieder die Verbindung zum Mac Leod und den Diffusionspumpen hergestellt, die dann in einigen Minuten wieder einen Druck von  $10^{-6}$  mm herstellen.

Für die Messungen mit dieser Anordnung wurden etwas dickere Pd-Drähte als früher verwendet (0,2 mm Durchmesser), so daß auch noch bei wenigen Drahtvolumina Wasserstoffgehalt in einem Volumen von 318 ccm die gemessenen Drucke im Bereich von  $10^{-3}$  mm lagen. Beim Glühen von Drähten mit hohem Wasserstoffgehalt wurde, um nicht über den Meßbereich des Mac Leods, der bis  $6 \cdot 10^{-2}$  mm reicht, hinauszukommen, durch Öffnen eines Hahnes ein Zusatzvolumen angeschlossen. Um bei der Beladung eine gleichmäßige Aktivität der Oberfläche zu erhalten, empfiehlt es sich, den Draht vor der Beladung anodisch zu oxydieren, bis eine leicht bräunliche Färbung auftritt. Die sehr dünne oxydierte Oberflächenschicht wird durch Eintauchen in Salzsäure entfernt.

*Resultate der Meßmethode 2.* Die Resultate dieses Verfahrens bestätigen die oben beschriebenen Ergebnisse. Nur lassen sich die Kurven mit größerer Genauigkeit aufnehmen und auch ins Gebiet sehr kleiner Konzentrationen verfolgen.

Wir diskutieren zuerst ein Beispiel, das eine Erklärung für das Verhalten des Kurventyps in Fig. 2 ergibt. Dazu wird die Hälfte des Drahtes durch elektrolytische Beladung voll gesättigt. Nach Verlauf von einigen Tagen ist die Konzentration dieses Drahtteiles von einer Konzentration von 950 Drahtvolumina auf etwa 800 Drahtvolumina abgesunken. Diese Konzentration bleibt dann monatelang innerhalb der Meßfehler konstant, trotzdem im ursprünglich unbeladenen Drahtteil eine wesentlich kleinere Konzentration herrscht. Ein Teilstück, das die 800-Konzentration besitzt, die 0,64 H/Pd entspricht, gleicht somit seine Konzentrationsunterschiede gegen wesentlich niedriger beladene Teile nicht aus.

Der abwandernde Überschußwasserstoff wird verwandt, um in dem Gebiet, in dem eine Konzentration kleiner als 800 Drahtvolumina herrscht,

die 800-Phase aufzubauen. War ursprünglich in diesem Gebiet die Konzentration praktisch gleich 0, so kommt es zu einer mit der Zeit fortschreitenden Verschiebung des Steilabfalles, die so lange anhält, bis der Überschußwasserstoff zum Aufbau der 800-Phase verbraucht ist.

Das nächste Beispiel entspricht Versuchen, bei denen die Hälfte des Drahtes auf 900 Drahtvolumina beladen war, die andere Hälfte mit 700. Kurz nach der Beladung liegt dann eine Verteilung vor, wie sie der Kurve *a* in Fig. 4 entspricht.

Im abgebildeten Falle konnte Kurve *a* natürlich nicht gemessen werden, sondern wurde nach den Ergebnissen analoger Versuche gezeichnet.

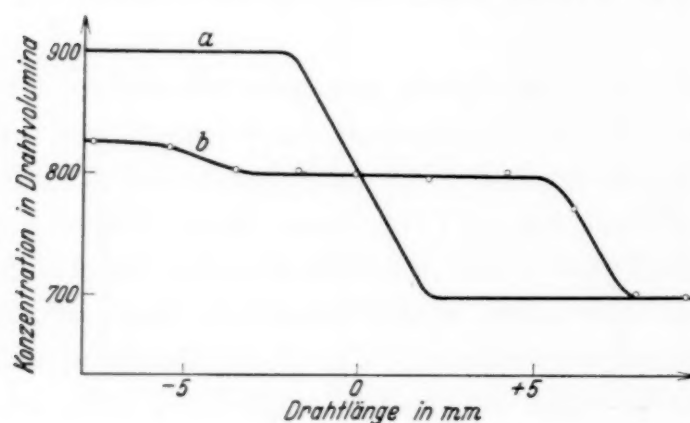


Fig. 4.

Messungen nach 100-stündiger Aufbewahrung des Drahtes in Xylol ergeben die Verteilung der Kurve *b*.

In dem Drahtstück hoher Konzentration bildet sich ein Diffusionsabfall aus; der Steilabfall verschiebt sich in das Gebiet kleinerer Kon-

zentrationen. Die Abfälle werden in Wirklichkeit steiler sein als die gefundenen, da die Meßmethode es mit sich bringt, daß immer über Teildrahtstücke bestimmter Länge integriert werden muß.

Man wird nach dem Befund der Röntgenuntersuchung<sup>1)</sup> vermuten, daß das Drahtstück, das eine Konzentration zwischen 700 und 800 Drahtvolumina zeigt, in Wirklichkeit aus kleinen Kristalliten der 800-Phase und Gebieten kleiner Konzentration besteht. Da bis zu etwa 30 Drahtvolumina die 800-Phase im Röntgendiagramm nicht nachzuweisen ist, so wird man annehmen, daß die Gebiete kleiner Konzentration maximal 30 Drahtvolumina enthalten. Anders ausgedrückt sollte bei Zimmertemperatur die 800-Phase gewissermaßen einen Dampfdruck, entsprechend 30 Drahtvolumina (gelöste Phase), besitzen. Drähte, die nirgendwo eine Konzentration größer als diese kritische von 30 Drahtvolumina besitzen, sollten somit die Erscheinung der Diffusion rein zeigen. Um solche Versuche durchzuführen, war es nötig, die Drähte möglichst gleichmäßig zu beladen, um jeglichen Keim für einen Kristallit der 800-Phase zu vermeiden. Trotzdem

<sup>1)</sup> G. Rosenhall, Ann. d. Phys. **18**, 150, 1933.

diese Aufgabe bei elektrolytischer Beladung mißlang, wollen wir einige Versuche besprechen, die eine Erklärung geben für die Kurventypen der Fig. 3, insbesondere das Auftreten der Maxima an den Beladungsgrenzen und ihr zeitliches Anwachsen auf Kosten des Wasserstoffgehalts der Umgebung veranschaulichen.

Um eine möglichst gleichmäßige elektrolytische Beladung zu erzielen, war es notwendig, das bei vertikaler Anordnung des Drahtes in der Schwefelsäure sich ausbildende Konzentrationsgefälle und die damit verbundene Verzerrung der Feldlinien zu vermeiden. Der Draht wurde deshalb horizontal in aus Fig. 5 ersichtlicher Weise angeordnet.

Die Kathode besteht aus Pd, der gebogene Teil des Drahtes ist mit Paraffin bedeckt. Die Anode ist eine ziemlich dicht gewickelte Platinspirale von 5 cm Durchmesser.

Trotzdem mit recht schwacher Stromdichte bis zu einer mittleren Konzentration von etwa 25 Drahtvolumina beladen wurde, ergaben sich Kurventypen der Fig. 6 mit deutlich ausgesprochenen Maxima an den beiden Grenzen der Beladung.

Versuche, den einen Endbuckel durch Ausglühen eines kleinen Stückes am Ende des beladenen Drahtes im Vakuum zu entfernen, führten ebenfalls zu keinem Erfolg. Es ergab sich ein Kurvenbild, wie es in Fig. 7 dargestellt ist.

Interessant ist hier das Auftreten einer etwas feineren Struktur, d. h. die Bildung von Unterschußgebieten in der Nachbarschaft der Maxima. Dies wurde näher untersucht mit einer Anordnung, die eine größere Genauigkeit der Messung gestattete.

An Stelle der Pd-Drähte wurde 0,05 mm dickes Pd-Band genommen und dieses nach der Beladung mit einer gewöhnlichen photographischen Papierschneidemaschine in 0,5 mm breite Streifen zerschnitten. Für jeden Schnitt wurde das Blech mit einer Mikrometerschraube weiter vorgeschoben. Außerdem wurde die Länge und Breite der geschnittenen Streifen unter dem Mikroskop ausgemessen. Auf diese Weise bekommt man viel mehr Meßpunkte und dabei eine wesentlich höhere Genauigkeit als früher, da man trotz der geringen Breite der Streifen durch ihre Längendimensionierung noch in gut meßbaren Druckbereichen bleiben kann, was bei noch kürzeren

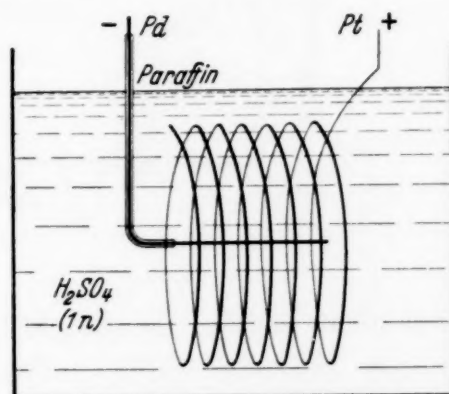


Fig. 5.



Drahtlängen ohne eine ungünstige Vergrößerung der Drahtdicke nicht mehr möglich ist. Ein zweiter Vorteil ist der, daß, wenn man ein breites Band nach der Beladung der Länge nach in mehrere Streifen zerschneidet, die

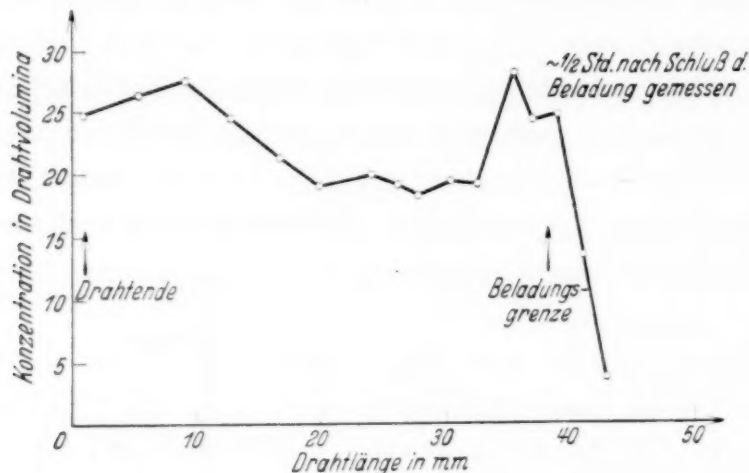


Fig. 6.

Möglichkeit besteht, die Anfangsverteilung und die nach einiger Zeit vorhandene Diffusion an demselben Blech zu messen. Als Anode wurden diesmal zwei Platinblechstreifen benutzt, in deren Mitte sich das Pd-Band befand. Die Größe von Anode und Kathode war dieselbe.

Versuche mit wiederum niedrigem Wasserstoffgehalt ergaben dasselbe Bild wie früher, nur daß die Buckel in mehrere einzelne Spitzen zerfallen

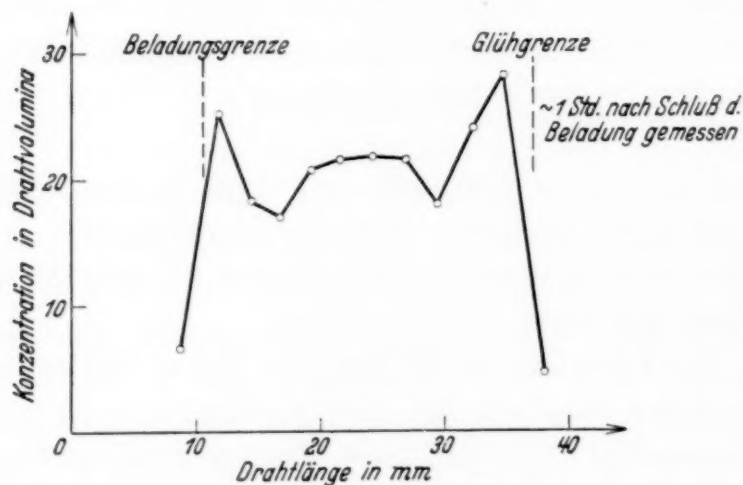


Fig. 7.

(siehe Fig. 8). Ebenso wie bei den früheren Kurven zeigt sich zwischen dem Grenz- und Endbuckel eine Eindellung, die aber bei größerer Entfernung der beiden Buckel voneinander (was einem beladenen Stück von größerer Länge entspricht) in der Mitte einen Sattel hat.

Betrachtet man das gesamte Kurvenmaterial, von dem z. B. Kurve 1 in Fig. 8 ein sehr charakteristisches Bild gibt, so fällt auf, daß, wenn man in der Sattelhöhe eine waagerechte Linie zieht, der Flächeninhalt der beiden Eindellungen recht genau mit dem Flächeninhalt der die Linie überragenden Buckel übereinstimmt. So erhält man eine gerade gleichmäßige Kurve, deren Höhe der theoretisch hineingesteckten Wasserstoffmenge entspricht.

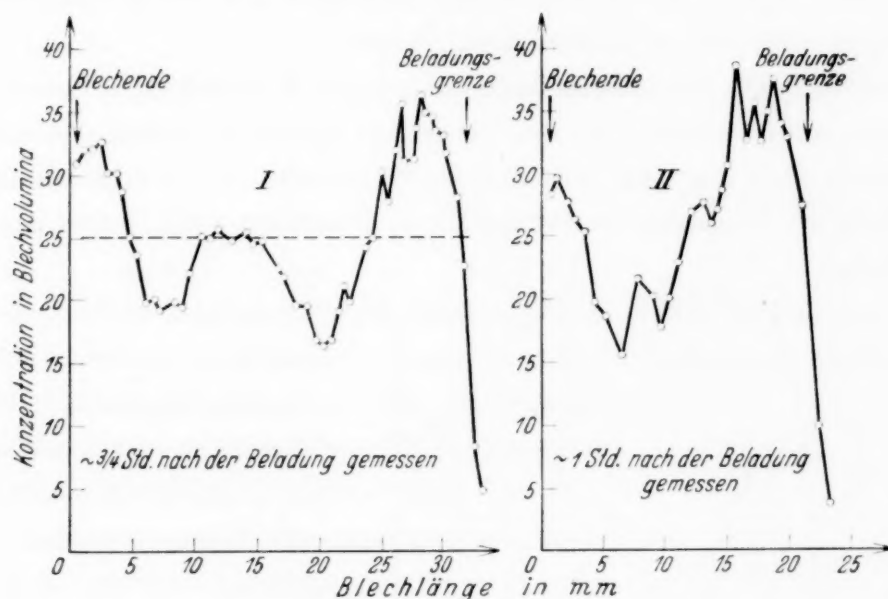


Fig. 8.

Daraus muß man schließen, daß das Ende und die Grenzstelle des beladenen Drahtes sich auf Kosten des mittleren Teiles bereichern. Ein weiteres Anwachsen der Maxima wurde bei diesen schwachen Beladungen nicht beobachtet. Vielmehr flachen sich die Maxima und Minima mit der Zeit ab. Aus anderen Messungen sieht man deutlich, daß Diffusion eintritt, aber natürlich ist mit einer so unregelmäßigen Verteilung keine Messung der Diffusion durchzuführen.

Die Deutung, die wir dieser Erscheinung geben, ist diejenige, daß bei der elektrolytischen Beladung anfänglich in der Oberfläche des Drahtes (wie das auch Coehn bei anderen Gelegenheiten betont) eine größere Konzentration vorhanden ist, als bei gleichmäßiger Verteilung über die ganze Drahtdicke sich berechnet. Somit kann in der Oberfläche eine Zeitlang eine Konzentration größer als 30 Blechvolumina herrschen. Dies führt zur Ausbildung einzelner Fleckchen der 800-Phase, wobei größere Kristallite dieser Konzentration auf Kosten kleinerer wachsen. Nach einer gewissen Zeit diffundiert der Wasserstoff ins Innere (und später zur Seite); dann werden auch die größeren Kristallite wieder abgebaut, bis schließlich und endlich eine

Konzentration unterhalb der 30-Grenze herrscht. Wenn diese Deutung richtig ist, so muß das Wachstum der Maxima und das Auftreten der einzelnen Kristallite bei einer mittleren Beladung über 30 Blechvolumina deutlicher in Erscheinung treten. Verwendet man dabei noch den Kunstgriff, daß man das Maximum nicht durch die unvermeidlich etwas größere Stromdichte an den Enden entstehen läßt, sondern durch künstliche Überbeladung besonders groß macht, so wird auch das Wachstum der größeren Kristallite auf Kosten der kleineren deutlicher sich bemerkbar machen.

Experimentell wurden diese Bedingungen auf folgende Weise verifiziert. In der Mitte eines in seiner ganzen Länge mit 30 Blechvolumina beladenen Bleches wurde ein ungefähr 1 cm langes Stück mit 40 Blechvolumina beladen. Nach der Beladung wurde das Blech der Länge nach in drei Streifen zerschnitten.

Die ausgezogene Kurve in Fig. 9 zeigt die Wasserstoffverteilung direkt, die gestrichelte und punktierte Kurve 8 bzw. 74 Stunden nach der Beladung.

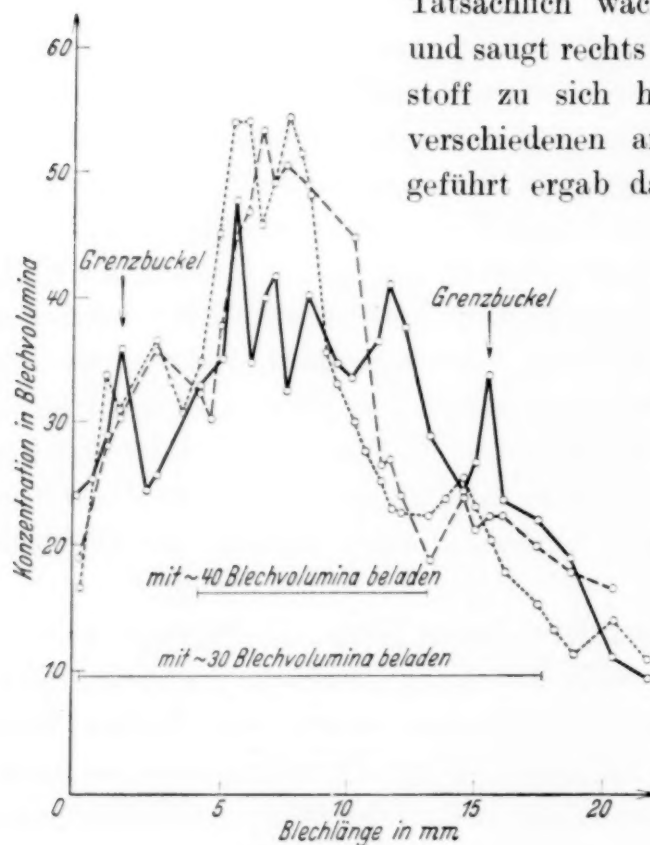


Fig. 9.

Tatsächlich wächst dieser künstliche Buckel und saugt rechts und links von sich den Wasserstoff zu sich heran. Derselbe Versuch mit verschiedenen anderen Konzentrationen ausgeführt ergab das gleiche Resultat, d. h. nur

bei Konzentrationen, die unterhalb von 800 Blechvolumina lagen. Oberhalb der 800-Phase war ein solcher Effekt nicht zu beobachten. Bemerkenswert ist auch, daß, wenn der künstliche Buckel in der Nähe des gewöhnlichen Grenzbuckels liegt, diesen aber von Anfang an schon an Höhe überragt, nur der künstliche Buckel weiter wächst und dabei aus den kleineren Buckeln in seiner Umgebung den Wasserstoff zu sich heran-

saugt. Das Wachsen des Buckels vollzieht sich in der ersten Zeit nach der Beladung ziemlich schnell, macht dann kaum noch Fortschritte und kommt schließlich ganz zum Stillstand.

Die Messungen bestätigen somit in allen Einzelheiten die oben entwickelten Anschauungen. Daß die Genauigkeit der Meßmethode bei Benutzung der Blechstreifen unvergleichlich größer ist, mag daraus hervorgehen, daß z. B. in den Kurven der Fig. 9 pro Kurve ungefähr 40 Meßpunkte beobachtet wurden. Alle schon oben erwähnten Versuche wurden daher mit diesem Verfahren wiederholt, wobei z. B. die Maxima des Kurventyps der Fig. 3 in eine große Zahl von Nebenmaxima zerfielen.

Auch die Kurventypen der Fig. 2 wurden nachgemessen. Hier ergaben sich keine sekundären Maxima über die Grenze der Beobachtungsfehler hinaus, wie es sich aus dem Beispiel der Fig. 10 ergibt. Das bedeutet eine starke Stütze unserer Überlegungen. Für die kleinen Konzentrationen unterhalb 30 Blechvolumina gilt, wie weiter unten zu besprechen ist, die Aussage über den glatten Verlauf nicht mehr streng.

Da bei den Coehnschen Messungen dieselbe Anfangsbeladung wie für die Kurven der Fig. 10 benutzt wurde, und auch sonst dieselben Bedingungen herrschten, wird auch bei ihm eine der Fig. 10 analoge Weiterentwicklung

der Wasserstoffverteilung eingetreten sein. Aus seinen Angaben und mit Hilfe der hier gewonnenen Resultate kann man berechnen, daß die 800-Phase bei seinen Versuchen sich von der Beladungsgrenze aus über eine Strecke von etwa 3 mm Länge ausgebildet hat. Da er aber mit der Potentialmethode und der photographischen Methode Diffusion über Strecken von etwa 20 mm verfolgt hat, so muß die Empfindlichkeit dieser Indikatoren groß genug gewesen sein, um den Wasserstoffgehalt der niederen Lösungsphase nachzuweisen (siehe S. 436).

### Bestimmung der Diffusionskonstanten.

Somit schien das Verhalten des Systems Palladium—Wasserstoff genügend geklärt, um Diffusionsmessungen in den beiden Gebieten zwischen

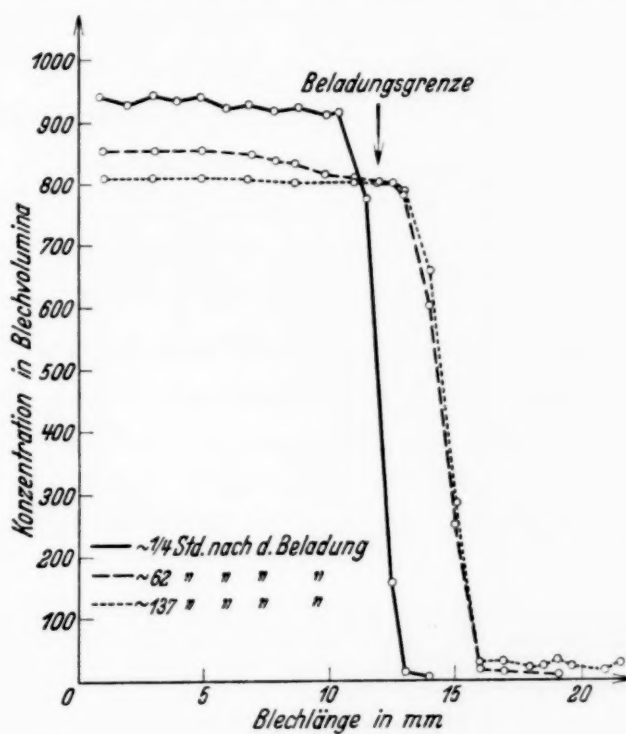


Fig. 10.



800 und 1000 und zwischen 0 und 30 Blechvolumina vornehmen zu können. Da in dem ersteren dieser Gebiete die elektrolytische Aufladung zu einer glatten Anfangsverteilung führte, so wurde zuerst dies Gebiet untersucht. Das Verfahren war folgendes:

Ein Blech, dessen größter Teil etwas über 800 Blechvolumina beladen war, wurde so lange in Xylol aufbewahrt, bis für ein 4 cm langes Stück die Wasserstoffkonzentration durch Abdiffundieren des Überschusses auf 800 Blechvolumina gesunken war. Dieses 4 cm lange Stück wurde herausgeschnitten und zur Hälfte auf die Konzentration von 945 Blechvolumina

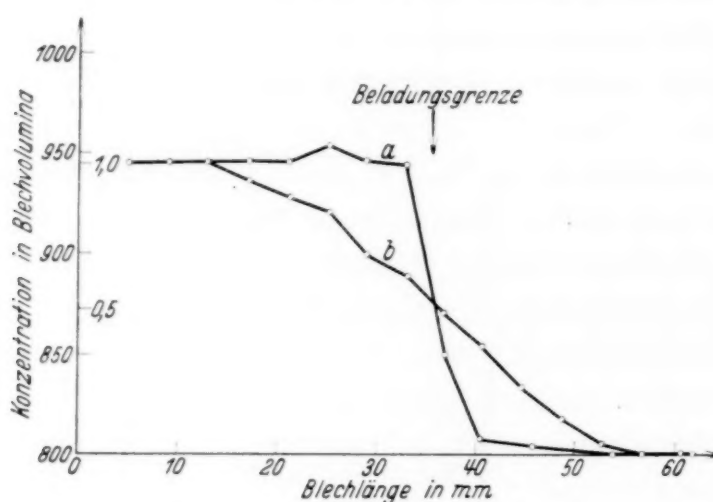


Fig. 11.

gebracht. Hierauf wurde das herausgeschnittene Stück seinerseits in Längsstreifen zerschnitten. Die erste Messung direkt nach der Beladung ergab Kurve *a* in Fig. 11, die zweite nach 25stündiger Diffusion Kurve *b*.

Es ergab sich somit eine schöne Diffusionskurve, die nach der auf den S. 439 bis 440 entwickelten Gleichung den Diffusionskoeffizienten zu berechnen gestattete. Da die rechnerische Auswertung, wie oben erwähnt, umständlich ist, wurde eine graphische Methode benutzt. Die Lösung der allgemeinen Diffusionsgleichung für diesen speziellen Fall war (siehe S. 440):

$$c(x, t) = \frac{1}{2} \left( 1 + \Phi \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right),$$

wo

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz$$

ist.

Die ausgezogene Kurve in Fig. 12 entspricht der Funktion:

$$\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-z^2} dz.$$

Hierbei gehört zu einem bestimmten  $y_0$  der Kurve, das gleich  $2(c_0 - \frac{1}{2})$  ist, ein  $z_0$ , für welches gilt:

$$Z_0 = \frac{x_0}{2\sqrt{Dt_0}}.$$

Die Ordinatenwerte der gestrichelten Kurve in Fig. 12 sind durch Einsetzen der von den Diffusionskurven aus Fig. 11 herstammenden Konzentrationswerte in die Gleichung  $y = 2(c - \frac{1}{2})$  gewonnen. Auf ihrer Abszisse ist  $x/\sqrt{t}$  aufgetragen, wo  $t$  die Diffusionszeit in Stunden und  $x$  die zu den einzelnen Konzentrationen gehörende Entfernung bedeutet, die von der Beladungsgrenze der Diffusionskurve (Fig. 11) nach rechts und links in cm abgegriffen wird. Da nun bei der gestrichelten Kurve als Abszissenwerte statt  $x/2\sqrt{Dt}$  nur  $x/\sqrt{t}$  aufgetragen ist, muß die Kurve durch Verzerrung der Abszisse in die ausgezogene Kurve überführt werden, oder, was das gleiche bedeutet, müssen die  $x/\sqrt{t}$ -Werte mit einem Faktor multipliziert werden. Also  $K \frac{x}{\sqrt{t}} = \frac{x}{2\sqrt{Dt}}$  und weiter  $K = \frac{1}{2\sqrt{D}}$ <sup>1)</sup>. Den Faktor  $K$

erhält man, indem man bei jeder Kurve in Fig. 12 für ein bestimmtes  $y$  die dazugehörige Abszissengröße ausmißt. Auf diese Weise läßt sich die Diffusionskonstante  $D$  bestimmen.

Die Methode ergibt einen sehr guten Mittelwert, da man aus allen Messungen mit den verschiedensten Diffusionszeiten Punkte für die Lagebestimmung der gestrichelten Kurve erhält.

Die Diffusionskonstante der obigen Messung beträgt

$$D = 9,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}.$$

Die Möglichkeit, auch bei niederen Konzentrationen unter-

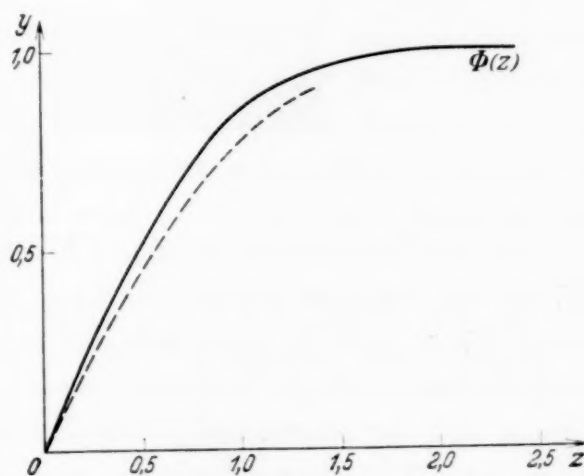


Fig. 12.

<sup>1)</sup> In dem Spezialfall, daß beide Kurven von Anfang an zusammenfallen, ist  $2\sqrt{D} = 1$ .

halb 30 Blechvolumina den Diffusionskoeffizienten zu bestimmen, ist vorhanden, wenn es gelingt, von Anfang an jede Unebenheit der Beladung zu vermeiden.

Statt ein Pd-Blech nur in wenigen Minuten auf 25 Blechvolumina zu beladen, wurde die Beladungszeit auf 14 Stunden ausgedehnt, weil man hoffen konnte, auf diese Art eine gleichmäßige Wasserstoffverteilung zu erreichen. Da wegen der hierzu benötigten sehr geringen Stromstärke auch die Spannung weit unter der Grenzspannung lag, sank der Strom infolge der einsetzenden Polarisation dauernd wieder ab. Ein ständiges Nachregulieren wurde dadurch vermieden, daß in den Stromkreis eine gewöhnliche Gitterröhre geschaltet wurde, die den Strom, weil das Sättigungsgebiet ihrer Charakteristik benutzt wurde, völlig konstant hielt. Mit einer Stromstärke von  $10^{-4}$  Amp. dauerte die Beladung eines 4,7 cm langen Bleches (10 mm breit und 0,05 mm dick) rund 14 Stunden. Aber auch diese Messungen ergaben Kurven der früheren Form, also ein Auftreten der beiden Buckel.

Eine Diffusionskurve ohne den ausgeprägten Grenz- und Endbuckel zu erhalten, glückte schließlich mit folgender Beladungsart. Es wurde durch Diffusion beladen, da — wie wir gesehen haben — durch elektrolytische Beladung keine gleichmäßige Wasserstoffverteilung erreicht werden konnte, wie es auch nach den theoretischen Ausführungen weiter oben nicht anders zu erwarten war. Die experimentelle Ausführung geht aus Fig. 13 hervor.

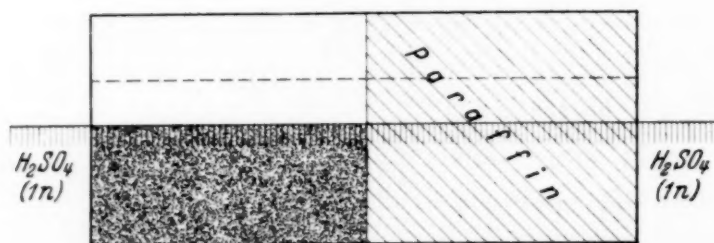


Fig. 13.

Ein Pd-Blech von 6 cm Länge, 1,5 cm Breite und 0,1 mm Dicke — zur Hälfte mit Paraffin bedeckt — wird, wie aus der Zeichnung ersichtlich, seiner Länge nach bis etwa zur Hälfte in Schwefelsäure getaucht. Somit wird nur das punktierte Rechteck beladen, und zwar über 800 Blechvolumina hinaus, weil der überschüssige Wasserstoff am gleichmäßigsten diffundiert. Nach etwa 40stündiger Diffusion wird das Blech längs der gestrichelten Linie durchgeschnitten. Die Hälfte des abgeschnittenen Streifens ist jetzt durch Diffusion gleichmäßig durch die ganze Blechdicke hindurch beladen. Da jedoch der für die Durchführung der Rechnung notwendige Steilabfall

nicht auf diese Weise erzielbar ist, wurde die völlige Befreiung des nicht beladenen Teiles von eingewanderten Wasserstoffspuren durch vorsichtige Oxydation des nicht beladenen Teiles bis ein Stück weit über die ursprüngliche Beladungsgrenze hinaus herbeigeführt. Daß es gelang, zeigen die Messungen.

Die Kurve in Fig. 14 zeigt die Konzentrationsverteilung des Wasserstoffs in solch einem Streifen 21 Stunden nach erfolgter Oxydation.

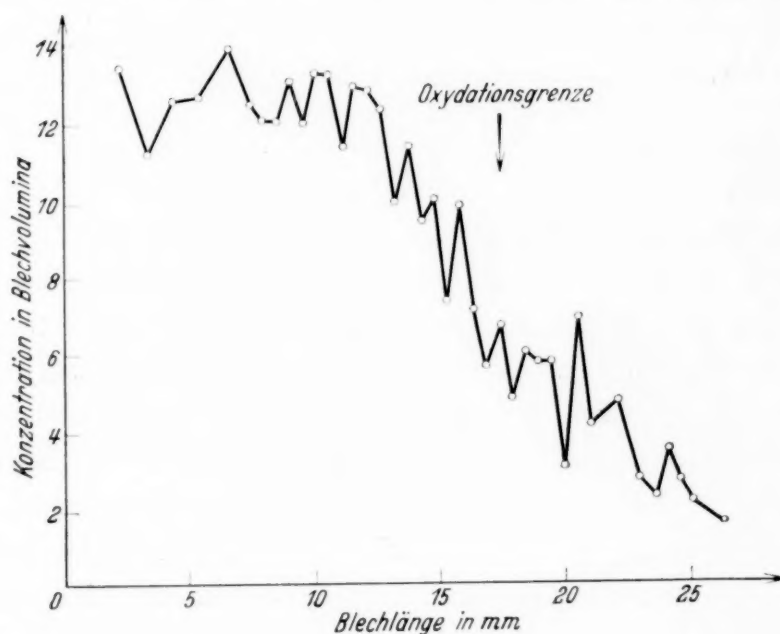


Fig. 14.

Es ist eine in ihrem Gesamtverlauf einwandfreie Diffusionskurve mit ziemlich gleichmäßig periodischen Schwellungen. Die Meßgenauigkeit beträgt ungefähr ein Fünftel der Buckelhöhe. Der Grund dieser periodischen Schwankungen könnte darin liegen, daß beim Walzen des Bleches periodisch angeordnete härtere und weichere Stellen des Metalles entstanden sind. Da nach Tammanns<sup>1)</sup> und Goehns<sup>2)</sup> Messungen Palladium verschiedener Härte Unterschiede in der Diffusion zeigt, so genügt diese Annahme zur Deutung der Schwankungen.

Jedenfalls ist man wohl berechtigt, aus dieser Kurve (Fig. 14) die Diffusionskonstante bei Zimmertemperatur zu berechnen. Sie beträgt:

$$D = 9,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Als das Gesamtergebnis der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten müssen wir dies bezeichnen, daß der Diffusionskoeffizient in beiden Lösungs-

<sup>1)</sup> G. Tammann u. J. Schneider, ZS. f. anorg. Chem. **172**, 43, 1928.  
<sup>2)</sup> Siehe Fußnote 4, S. 435.



phasen zwischen 0 und 30 und 800 und 1000 Blechvolumina innerhalb der Meßfehler den gleichen Wert von  $\sim 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$  hat. Setzen wir diesen Wert in die Gleichung

$$\frac{u}{D} = \frac{n \cdot e_{\text{eff.}}}{p}$$

ein und benutzen die Goehnschen Werte für die Beweglichkeit aus den Potentialmessungen <sup>1)</sup>, so ergibt sich für  $e_{\text{eff.}} \sim \frac{1}{500}$ . Die Werte aus den Widerstandsmessungen würden für  $e_{\text{eff.}} \sim \frac{1}{900}$  ergeben. Somit liegt eine sehr starke Abschirmung durch den Schwarmeffekt der Elektronen vor.

Es ist bemerkenswert, daß die Diffusion des Wasserstoffs durch praktisch unverändertes Palladium und durch die intermetallische Verbindung der 800 Phase innerhalb der Beobachtungsfehler von der gleichen Größe ist. Die 800-Phase selbst diffundiert gegenüber einem Gebiet, das mit etwa 30 Blechvolumina angefüllt ist, aus rein thermodynamischen Gründen nicht. Man darf aus der letzteren Tatsache jedoch nicht folgern, daß diese Phase nicht in ihrer Gesamtheit mit dem positiven elektrischen Strom wandern würde, da hierfür die thermodynamische Hinderung wegfällt. Ob die Beweglichkeit dieser Phase identisch sein würde mit derjenigen der Lösungsphase, wird mit der Frage zusammenhängen, ob hier eine geordnete Mischphase existiert bzw. wie weit sich diese Phase von der völligen Ordnung entfernt.

#### *Zusammenfassung.*

Es wird durch Diffusionsmessungen von Wasserstoff im Palladium festgestellt, daß bei Wasserstoffkonzentrationen zwischen 0 und 30 und zwischen 800 und 1000 Metallvolumina Lösungsphasen des Wasserstoffs bestehen, in denen ungehindert Diffusion stattfindet. Der Diffusionskoeffizient ist in beiden Fällen der gleiche und beträgt:  $D = 9,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ . Die Phase 800 Blechvolumina = 0,64 H/Pd, die sich bei einer mittleren Beladung von 30 Metallvolumina an ausbildet, diffundiert als solche nicht, sobald in der Umgebung eine Wasserstoffkonzentration von etwa 30 Metallvolumina existiert. Es wird gezeigt, daß die Goehnschen Beweglichkeitsmessungen sich ebenfalls auf die Beweglichkeit der gelösten Phasen beziehen, während über die Beweglichkeit der 800-Phase nichts ausgesagt werden kann. Aus dem Verhältnis Beweglichkeit zu Diffusion der Lösungsphasen wird die effektive Ladung der Protonen im Palladium bestimmt und gleich einem

<sup>1)</sup> Siehe Fußnote 4, S. 435.

kleinen Bruchteil der Elementarladung gefunden. Es besteht somit eine starke Abschirmung (Schwarmeffekt der freien Elektronen um die Protonen).

### Nachschrift.

In der vorliegenden Arbeit wurde nachgewiesen, daß die Goehnschen Messungen der Ionenbeweglichkeit sich auf den Wasserstoff der Lösungsphase kleiner Konzentration beziehen, für den auch der Diffusionskoeffizient bestimmt wurde. Es schien wünschenswert, diese Schlußweise durch direkte Experimente zu ergänzen. Dabei genügte es, nur die Größenordnung der Beweglichkeit nach demselben Verfahren zu messen, das in der voranstehenden Arbeit für die Bestimmung der Diffusionskonstanten benutzt wurde.

Ein solcher Versuch wurde durchgeführt, indem ein 0,1 mm dicker Pd-Draht in seiner Mitte über eine Länge von 3,5 cm hin bis  $\sim 800$  Drahtvolumina beladen wurde. Dann wurde Strom hindurchgeschickt, wobei die Spannungsdifferenz 0,25 Volt pro cm betrug. Nach 22stündigem Stromdurchgang wurde

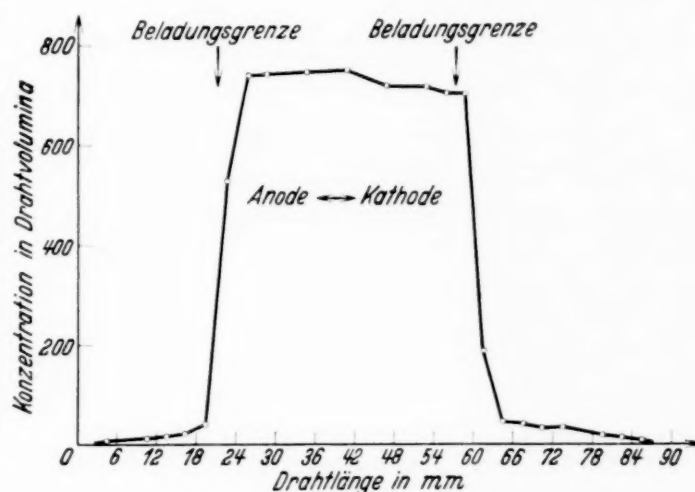


Fig. 15.

die Wasserstoffverteilung gemessen. Die Drahttemperatur betrug etwa  $350^\circ \text{C}$ , wie mit Hilfe von Widerstandsmessungen ermittelt wurde. Es ergab sich ein Kurvenbild, das einfach zu interpretieren ist (siehe Fig. 15).

Das Gebiet hoher Konzentration hat sich unter Absinken auf etwa 730 Drahtvolumina um einige Millimeter in Richtung auf die Kathode zu verlagert. Hieraus darf man nicht schließen, daß das Gebiet hoher Konzentration (dessen Sättigung mit der Temperatur abnimmt, siehe Sieverts) sich als Ganzes in Richtung auf die Kathode bewegt. Vielmehr scheint nur der Überschußwasserstoff einseitig in Richtung auf die Kathode hin abgewandert und an der kathodischen Seite zum Aufbau der Phase hoher Konzentration verwandt zu sein.

Dagegen erlaubt die unsymmetrische Verschiebung des Wasserstoffs kleiner Konzentration in die anfänglich unbeladenen Gebiete, gerade wie bei den Goehnschen Versuchen, eine Bestimmung der Beweglichkeit.

Dazu wird der Kurvenabfall auf beiden Seiten bis zum Schnittpunkt mit der Abszisse extrapoliert. Es ergibt sich eine Verschiebung von 5 mm in Richtung auf die Kathode. Die daraus berechnete Beweglichkeit beträgt  $2,5 \cdot 10^{-5}$  cm/sec für 1 Volt/cm. Die von Goehn nach der Methode der Potentialmessung gewonnenen Werte sind bei gleicher Temperatur halb so groß. Diese Übereinstimmung genügt für den oben genannten Zweck. Legt man den hier gemessenen Wert zugrunde, so würde  $e_{\text{eff.}} = \frac{1}{250} e$  sein, was ebenfalls das Vorhandensein einer starken Abschirmung durch Schwarmbildung beweist.

Thema und Grundgedanke der vorliegenden Arbeit stammen von meinem hochverehrten Lehrer Professor Dr. J. Franck. Er hat mir im ganzen Verlauf meiner Untersuchungen durch immer wieder neue Anregungen und Hinweise zur Seite gestanden. Ich spreche ihm hierfür von ganzem Herzen meinen ehrerbietigen Dank aus.

In diesen Dank schließe ich Herrn Professor Dr. Gario ein, der mir bei der Weiterführung und Vollendung der Arbeit durch seine wertvollen Ratschläge wesentliche Förderung zuteil werden ließ.

---

(Mitteilung aus dem Institut für Sonnenphysik,  
Astrophysikalisches Observatorium, Potsdam.)

## Über Abweichungen des Atomkerns von der Kugelsymmetrie.

Von **H. Schüler** und **Th. Schmidt** in Potsdam<sup>1)</sup>.

Mit 7 Abbildungen. (Eingegangen am 2. März 1935.)

Teil I: Die mechanischen Kernmomente von  $\text{Eu}^{151, 153}$  werden beide zu  $5/2$  bestimmt, das Verhältnis der magnetischen Momente  $\mu_{151} : \mu_{153}$  ist 2,2. Es wird eine Regel für die Spine der Elemente mit ungerader Ordnungszahl und mit 2 Isotopen angegeben. — Teil II: Es werden beim Eu Abweichungen der Hyperfeinstrukturbilder vom  $\cos$ -Gesetz festgestellt und daraus auf eine Abweichung des Atomkerns von der Kugelsymmetrie geschlossen. Auch bei Cp, In, Sb und Hg werden Kernunsymmetrien nachgewiesen.

Durch die Liebenswürdigkeit von Herrn G. Jantsch, Graz, der uns ein reines Europium-Präparat zur Verfügung stellte, konnten wir die Hyperfeinstruktur von Eu untersuchen und die Kernmomente bestimmen (Teil I). Im Laufe der Untersuchung zeigten sich in den Strukturbildern Abweichungen vom  $\cos$ -Gesetz (Landésche Intervallregel), über die berichtet und deren Ursache diskutiert wird (Teil II).

### I. Bestimmung der mechanischen Kernmomente von $\text{Eu}^{151, 153}$ .

Die Aufspaltungsbilder der Eu-Linien, die wir mit einer kürzlich beschriebenen Lichtquelle<sup>2)</sup> erhalten haben, zeigen zahlreiche Komponenten. Diejenigen Linien, deren Gesamtaufspaltung groß genug ist, um das Struktur-

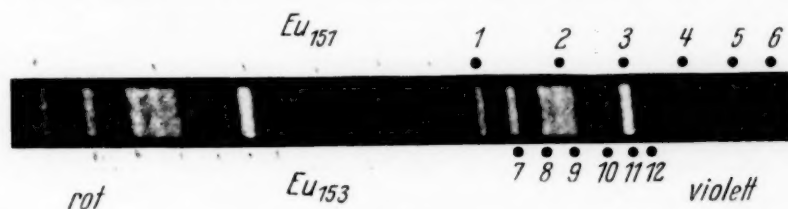


Fig. 1.

bild in die einzelnen Komponenten auflösen zu können, haben sehr ähnliche Bilder. In Fig. 1 ist ein solches typisches Linienbild wiedergegeben. Es handelt sich um die Linie  $\lambda 5831$ .

<sup>1)</sup> Der eine von uns (Th. Schmidt) dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bewilligung eines Stipendiums, das ihm den Aufenthalt in Potsdam ermöglicht. — <sup>2)</sup> H. Schüler u. H. Gollnow, ZS. f. Phys. **93**, 611, 1935.



Wie in der Figur angegeben ist, haben wir es mit zwei übereinanderliegenden Folgen von je 6 Komponenten zu tun, die nach abnehmenden Intensitäten und kleiner werdenden Abständen geordnet sind. Die eine Folge ist mit 1 bis 6, die andere mit 7 bis 12 bezeichnet. Die beiden Linienfolgen entsprechen den beiden Isotopen 151 und 153. In Übereinstimmung mit Astons Messungen<sup>1)</sup>, der die Häufigkeit der beiden Isotope zu 50,6 bzw. 49,4 % bestimmt hat, haben die Komponenten 1 und 7, 2 und 8 usw.

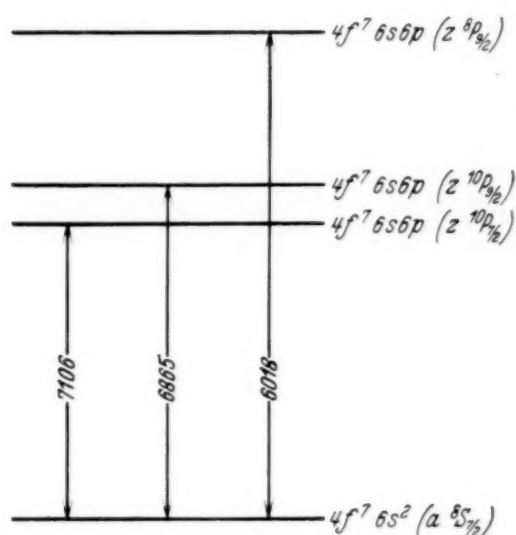


Fig. 2.

die gleichen Intensitäten. Russell und King<sup>2)</sup> haben eine teilweise Termanalyse des Eu I-Spektrums durchgeführt und weisen auf seine Ähnlichkeit mit dem Mn I-Spektrum hin. Diese Analogie kommt auch in den Hyperfeinstrukturbildern zum Ausdruck, wodurch die Richtigkeit der Analyse bestätigt wird. Von den durch Russell und King eingeordneten Linien haben wir besonders  $\lambda$  7106, 6865, 6018 beobachten können. Sie entsprechen den in Fig. 2 dargestellten Übergängen.

$a^8S_{7/2}$  ist der Grundterm des Spektrums. In Fig. 3 ist das Schema der Aufspaltungsbilder dieser drei Linien wiedergegeben, und zwar sind die Komponentenabstände in  $\Delta\nu$  ( $10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ) angegeben. Die einzelnen Komponenten sind in derselben Weise wie in Fig. 1 bezeichnet. Der Deutlichkeit halber sind die Komponentenfolgen 7 bis 12 gestrichelt. Da die einzelnen Komponenten scharf sind, muß man aus den verschiedenen Gesamtaufspaltungen der drei Linien schließen, daß der gemeinsame Term  $a^8S_{7/2}$  wenig oder gar nicht aufspaltet. Auch in dieser Beziehung ist also das Eu I-Spektrum dem Mn I-Spektrum analog, denn White und Ritschl stellen bei den entsprechenden Linien des Mn I das gleiche fest<sup>3)</sup>. Dadurch, daß nur die oberen Terme dieser Linien aufspalten, geben uns die Strukturbilder sofort die Lage der Hyperfeinstruktur-niveaus dieser Terme an.

Da beide Isotope in die gleiche Zahl von Komponenten aufspalten, haben sie beide das gleiche mechanische Kernmoment, und zwar ergibt

<sup>1)</sup> F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. (A) **146**, 46, 1934. — <sup>2)</sup> H. N. Russell u. A. S. King, Phys. Rev. **46**, 1023, 1934. — <sup>3)</sup> H. E. White u. R. Ritschl, Phys. Rev. **35**, 1146, 1930.

sich dieses aus der Zahl 6 der Komponenten zu  $I = 5/2$  ( $2I + 1 = 6$ ). Aus dem Verhältnis der Gesamtaufspaltung der beiden Komponentenfolgen erhält man für das Verhältnis der magnetischen Kernmomente der beiden Isotope den Wert 2,2. Bei allen drei Linien liegen die stärksten Komponenten nach Violett, das bedeutet, daß beide magnetischen Momente

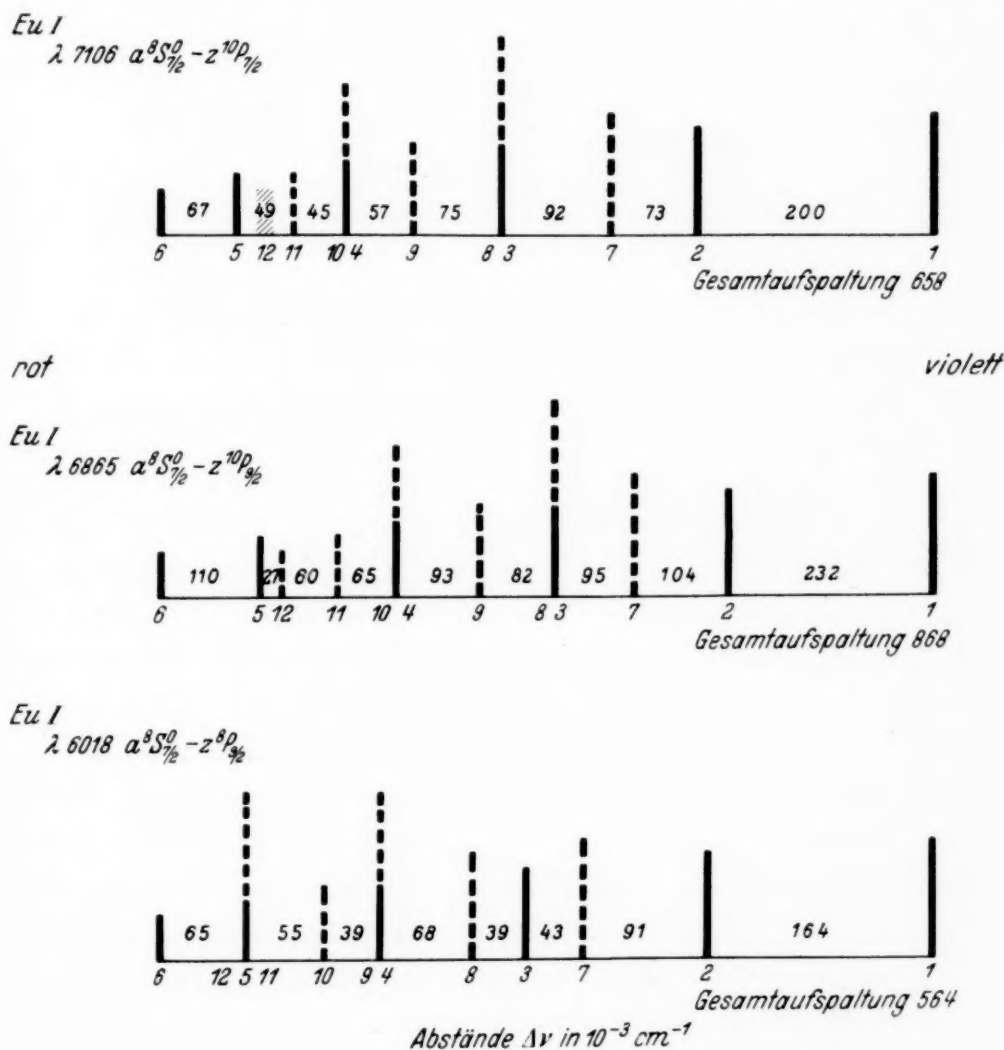


Fig. 3.

positiv sind, wie bisher immer bei den Kernen, die ein ungerades Proton enthalten, festgestellt wurde. Mit Hilfe der theoretischen Intensitäten und Abstände lassen sich die Schwerpunkte beider Isotopenbilder berechnen. Der Schwerpunkt des weit aufspaltenden Isotops liegt in allen drei Linien um etwa den gleichen Wert von 120 Einheiten gegen den Schwerpunkt des geringer aufspaltenden Isotops nach Violett verschoben. Aus den Elektronenkonfigurationen der Terme geht hervor, daß der Grundterm, weil er ein  $s^2$ -Term ist, eine größere Isotopenverschiebung besitzt als die

oberen Terme, die *sp*-Konfigurationen sind. Daraus folgt mit Hilfe der bekannten Eigenschaften der Isotopenverschiebung, daß  $\text{Eu}^{151}$  die große und  $\text{Eu}^{153}$  die kleine Aufspaltung besitzt, es ist  $\mu_{151} : \mu_{153} = 2,2$ .

Bei dieser Gelegenheit möchten wir auf folgende Regel hinweisen: Bei den Elementen mit ungerader Ordnungszahl (ungeradem Proton), die zwei Isotope besitzen, zeigt sich durchweg, daß diese beiden Isotope den gleichen Spin haben:

$\text{Cl}^{35, 37}$ . . . . .	beide $5/2$	$\text{Eu}^{151, 153}$ . . . . .	beide $5/2$
$\text{Cu}^{63, 65}$ . . . . .	„ $3/2$	$\text{Re}^{185, 187}$ . . . . .	„ $5/2$
$\text{Ga}^{69, 71}$ . . . . .	„ $3/2$	$\text{Ir}^{191, 193}$ . . . . .	„ $1/2$ <sup>1)</sup>
$\text{Br}^{79, 81}$ . . . . .	„ $3/2$	$\text{Tl}^{203, 205}$ . . . . .	„ $1/2$
$\text{Sb}^{121, 123}$ . . . . .	„ $5/2$		

Die einzige Ausnahme bildet  $\text{Rb}^{85, 87}$ , dessen Isotope den Spin  $5/2$  bzw.  $3/2$  haben. Auffälligerweise ist gerade dieses Element radioaktiv. Im Gegensatz dazu zeigen die Spine der Elemente mit gerader Ordnungszahl (ungeradem Neutron) diese Gesetzmäßigkeit nicht.

## II. Abweichungen von der Intervallregel.

Wir haben nun bei den oben angeführten drei Linien untersucht, ob das *cos*-Gesetz (Landésche Intervallregel) erfüllt ist. Dabei zeigen sich kleine, aber sicher außerhalb der Meßgenauigkeit liegende, systematische Abweichungen.

Um ein Maß für diese Abweichungen zu bekommen, haben wir in Fig. 4 nach unten das Aufspaltungsbild, das sich nach dem *cos*-Gesetz ergeben würde, aufgezeichnet, und zwar so, daß die Lage der ersten und letzten Komponente eines jeden Isotopenbildes mit der gemessenen Lage übereinstimmt<sup>2)</sup>. Dieses Verfahren wird dadurch nahegelegt, daß das Verhältnis der Gesamtaufspaltungen nahezu konstant ist. Die Strukturbilder lassen sich annähernd so beschreiben, daß zu dem Glied  $\cos(IJ)$ , das der gewöhnlichen Intervallregel entspricht, noch ein Glied  $\cos^2(IJ)$  hinzukommt, dessen Koeffizient klein gegenüber dem Koeffizienten des *cos*-Gliedes ist. Die Störung folgt also in erster Näherung einem  $\cos^2$ -Gesetz. Solche Abweichungen wären an und für sich zu erwarten, wenn es sich um Störungen durch benachbarte Terme handelt, und zwar sollten sie sich hier durch

<sup>1)</sup> Eigene vorläufige Resultate. — <sup>2)</sup> Direkt ist das nur bei  $\lambda$  6865 möglich. Bei den anderen Linien haben wir die Gesamtaufspaltung von 153 durch Verkleinerung der Gesamtaufspaltung von 151 im Verhältnis 1 : 2,22 berechnet. Das ist gerechtfertigt, da wir bei allen Linien, wo die Komponente 12 frei liegt und wir das Verhältnis der Gesamtaufspaltungen bestimmen können, immer sehr annähernd den gleichen Wert gefunden haben.

ein Glied  $c \cdot \mu^2 \cdot \cos^2$  darstellen lassen, wo  $c$  nur von der Elektronenkonfiguration der Terme abhängt ( $\mu$  = magnetisches Kernmoment)<sup>1)</sup>. Ein gleiches

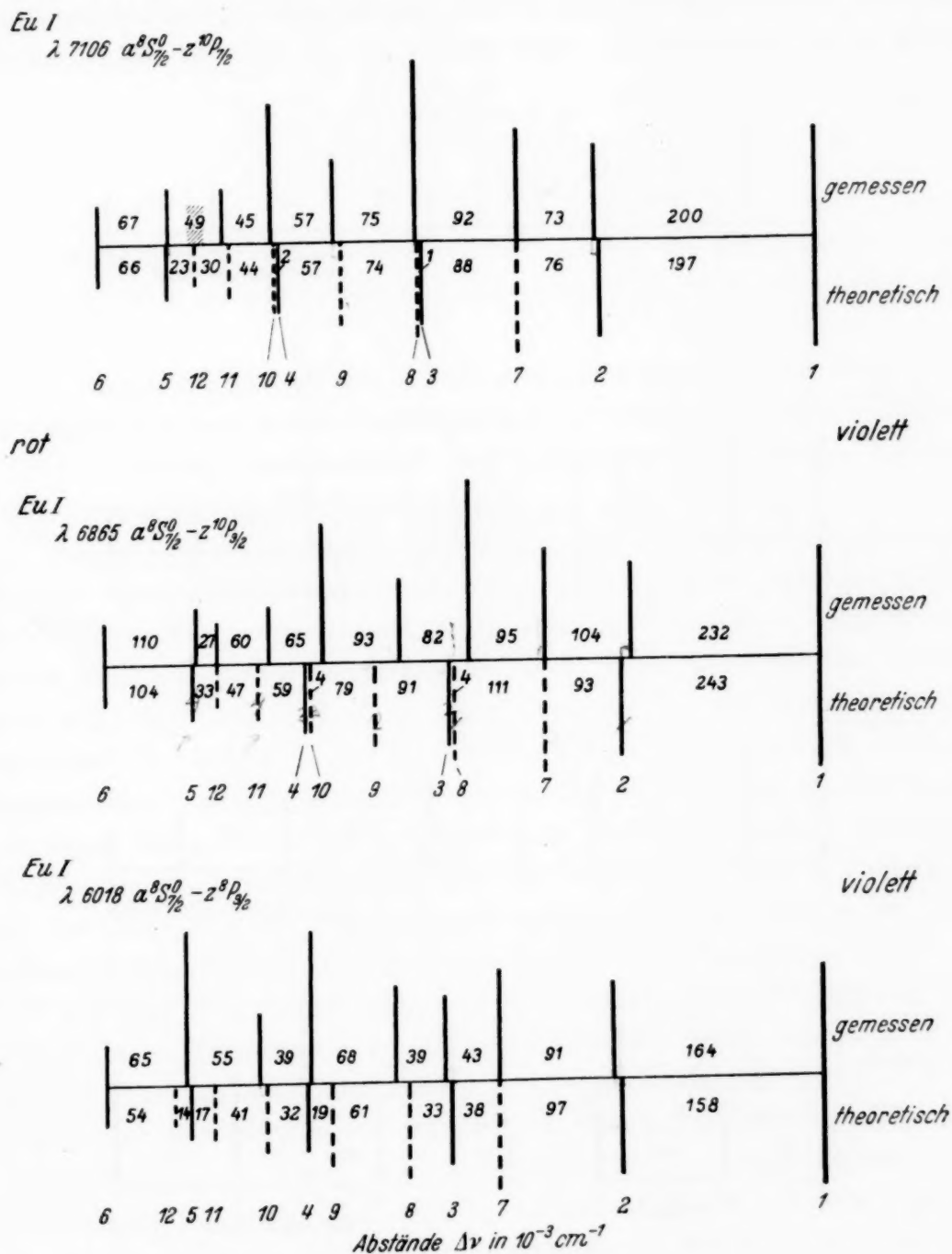


Fig. 4.

Glied  $c \cdot \mu^2 \cdot \cos^2$  könnte von den bisher vernachlässigten Gliedern der Dirac-Gleichung herrühren, die das Vektorpotential des Kernspins  $\mathfrak{A} = \frac{[\vec{\mu} \cdot \vec{r}]}{r^3}$  quadratisch enthalten.

<sup>1)</sup> H. B. G. Casimir, ZS. f. Phys. **77**, 811, 1932.



In beiden Fällen sollten also entsprechend dem Verhältnis  $\mu_{151}^2 : \mu_{153}^2 \sim 5$  die Störungen von  $\text{Eu}^{151}$  fünfmal größer sein als die von  $\text{Eu}^{153}$ . Aus der Figur ist jedoch unmittelbar zu ersehen, daß die Störung von 151 höchstens gleich groß, wahrscheinlich sogar kleiner ist als die von 153. Daß die

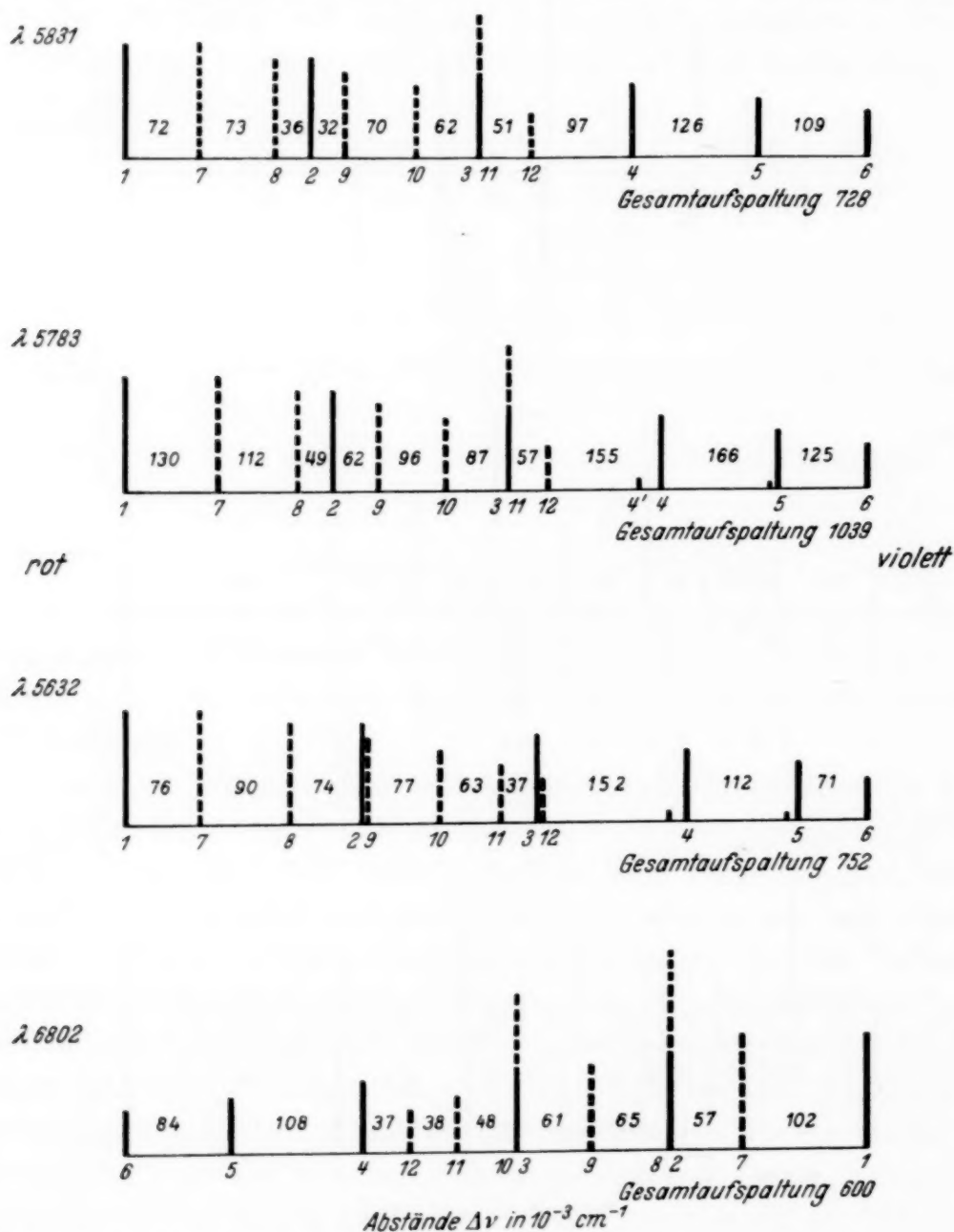


Fig. 5. Die bei  $\lambda 5783$  und  $5632$  neben 4 und 5 eingezeichneten schwachen Komponenten weisen auf eine geringe Aufspaltung auch des zweiten Terms hin.

Störungen sehr häufig sind, zeigt Fig. 5, in der einige weitere Linien aufgezeichnet sind. Von diesen Linien sind zwar die  $J$ -Werte der Terme nicht bekannt und wir können daher die absoluten Größen der Störungen nicht angeben. Das Vorhandensein von Störungen kann man aber dadurch er-

schließen, daß die Verhältnisse der entsprechenden Komponentenabstände von 151 und 153 nicht den konstanten Wert 2,2 haben. Für  $\lambda$  5831 ergibt sich zum Beispiel:

$$1-2 : 7-8 = 2,48$$

$$2-3 : 8-9 = 2,41$$

$$3-4 : 9-10 = 2,12$$

$$4-5 : 10-11 = 2,03$$

$$5-6 : 11-12 = 2,14$$

Die beiden letzten Verhältnisse sind ungenau, da die Komponente 11 mit der stärkeren 3 zusammenfällt und daher ihre Lage nicht genau bestimmt werden kann.

Hiernach scheint uns der Schluß gerechtfertigt, daß die beschriebenen Störungen von einer neuen Kerneigenschaft herrühren, die zu den bekannten [Masse, Ladung, mechanisches und magnetisches Moment, Volumen (Isotopenverschiebung)] hinzukommt.

Wir haben daran gedacht, daß die Störungen ähnlich zustande kommen könnten, wie die Isotopenverschiebung und möchten folgendes Modell diskutieren. Die Isotopenverschiebung entsteht bekanntlich dadurch, daß durch Hinzufügen von Neutronen zu einem Kern dieser vergrößert wird und dann bei gleicher Ladung einen größeren Bereich der Elektroneneigenfunktion überdeckt. Die (elektrostatische) Energie des Gesamtsystems wird dadurch größer, die Terme des vergrößerten Isotops liegen alle etwas höher als die des ursprünglichen, und zwar hängt die Größe der Verschiebung von der Eigenfunktion des Termes ab. Diese Verschiebung ist für die einzelnen Hyperfeinstrukturniveaus eines Isotops dieselbe, solange die Ladungsverteilung des Atomkerns kugelsymmetrisch ist.

Aus dem Experiment folgt nun eine Abhängigkeit der Störung vom Hyperfeinstrukturniveau (vom  $F$ -Wert) innerhalb eines Isotops und wir müssen demnach annehmen, daß die Ladungsverteilung des Atomkerns nicht genau kugelsymmetrisch ist. Auch in diesem Falle darf bei  $S$ -Termen, wo die Ladungsverteilung des Atomäußeren kugelsymmetrisch ist, keine Abhängigkeit von den  $F$ -Werten auftreten. Anders liegt der Fall bei  $P$ -,  $D$ - uws. -Termen. Hier ist die elektrostatische Wechselwirkung je nach der Stellung des Kernvektors  $I$  zum Impulsvektor  $J$  des Atomäußeren verschieden. Wir werden im folgenden nur solche Terme betrachten. Je nach der Form der Eigenfunktionen müssen wir zwei Fälle unterscheiden, die wir mit I und II bezeichnen (s. Fig. 6).

Hier ist stark schematisch vereinfacht die Abhängigkeit der Elektroneneigenfunktion von  $\Theta$  (Winkel gegen die  $J$ -Achse) für  $P$ -,  $D$ -, usw. -Terme ge-

zeichnet. Die Figuren sind rotationssymmetrisch um die  $J$ -Achse zu denken. Die beiden Fälle entsprechen den beiden Möglichkeiten, daß die größte Dichte der Eigenfunktion in der Richtung von  $J$  (Fall II) bzw. senkrecht dazu (Fall I) liegt. Bei Termen, deren resultierendes Bahnmoment nur

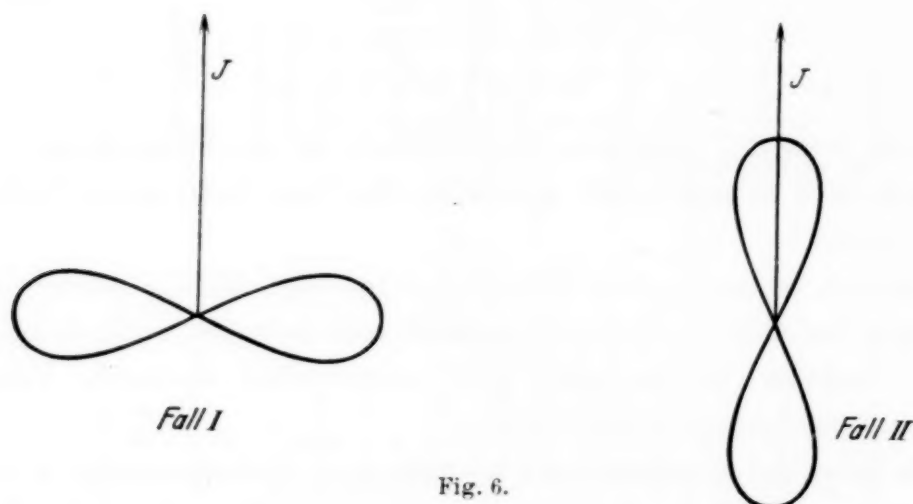


Fig. 6.

von einem Elektron herrührt, wird Fall I dann vorliegen, wenn das Bahnmoment  $L$  parallel zu  $J$ , Fall II, wenn  $L$  senkrecht zu  $J$  steht. Als einfachste Form für einen nicht kugelsymmetrischen Kern nehmen wir einen Kern etwa von der Form eines Rotationsellipsoids, dessen Rotationsachse die  $I$ -Achse ist, an.

In Fig. 7 ist nun über die Elektroneneigenfunktionen der Fig. 6 ein solcher Kern in zwei Lagen gezeichnet: einmal sind  $I$  und  $J$  parallel (a), das andere Mal senkrecht zueinander (b). Der dritte Fall, daß  $I$  und  $J$  antiparallel sind, liefert in unserem groben Schema das gleiche wie a. Wir schließen nun in Analogie zur Isotopenverschiebung, daß die Terme, in denen der Kern mehr von der Elektroneneigenfunktion überdeckt, höher liegen. In unserem Schema liegt also Ia energetisch höher als Ib, dagegen IIa tiefer als IIb. Nun entspricht innerhalb der einzelnen Hyperfeinstrukturniveaus die Lage a den größten bzw. kleinsten  $F$ -Werten, b den mittleren  $F$ -Werten ( $\vec{F} = \vec{I} + \vec{J}$ ). Wir haben also im Falle I zu erwarten, daß die mittleren  $F$ -Werte gegenüber den äußeren nach unten, in Falle II nach oben verschoben sind. Die dabei zu erwartenden Abweichungen vom  $\cos$ -Gesetz sind schematisch für den Fall  $I = 5/2$ ,  $J = 9/2$  rechts in Fig. 7 gezeichnet, wobei die äußersten Komponenten zur Deckung gebracht sind. Aus unserem Modell geht hervor, daß die Abweichungen in erster Näherung einem  $\cos^2$ -Gesetz folgen.

Die beim Europium gefundenen Abweichungen vom cos-Gesetz sind, wie oben bereits gezeigt, von der gleichen Art. Darüber hinaus zeigt sich auch, daß der Richtungssinn der Abweichungen bei den einzelnen Linien mit unserer Modellvorstellung im Einklang ist.

Bei dem Termtriolett  $^{10}P_{7/2, 9/2, 11/2}$  gehören die Terme  $^{10}P_{7/2, 11/2}$  zum Fall I,  $^{10}P_{9/2}$  zum Fall II. (Das kann man sich leicht durch Aufzeichnung

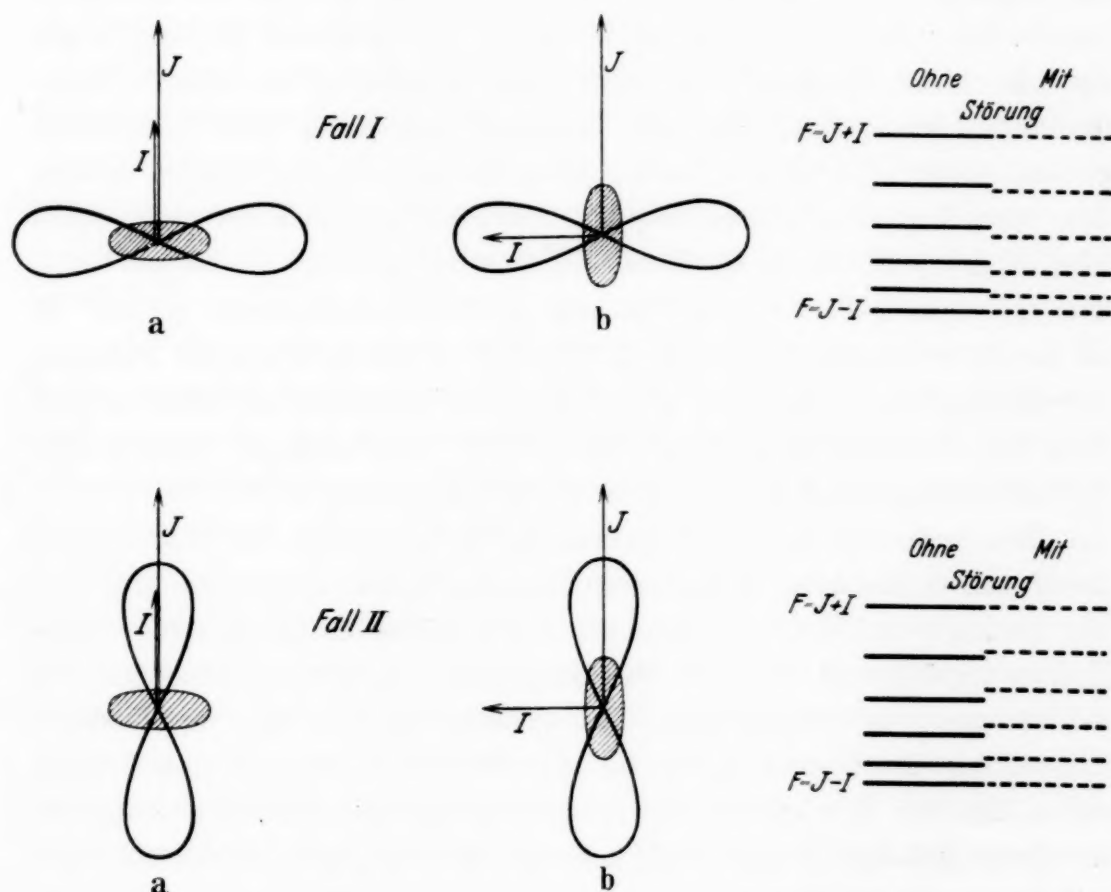


Fig. 7.

des Vektorschemas für  $L$ ,  $S$  und  $J$  klarmachen.) Bei den Linien 7106 und 6865, die von den Termen  $^{10}P_{7/2, 9/2}$  ausgehen, sind in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen die mittleren  $F$ -Werte nach Rot bzw. nach Violett verschoben. Weiter beobachtet man von dem Termtriolett  $^8P_{5/2, 7/2, 9/2}$  in der Linie 6018 den zum Fall I gehörigen  $^8P_{9/2}$ -Term. Auch hier liegt die Verschiebung im richtigen Sinne (nach Rot). Es zeigt sich also, daß trotz des rohen Modells die Beobachtungstatsachen qualitativ erklärt werden. Darüber hinaus können wir noch folgendes sagen: Da bei der Zusammensetzung von  $I$  und  $J$  natürlich der quantenmechanische cos zu nehmen ist, werden auch die Energieniveaus der beiden äußersten  $F$ -Werte



nicht genau zusammenfallen. Diese Differenz ist bei verschiedenen Termen verschieden groß, so daß nicht zu erwarten ist, daß wir immer ein konstantes Verhältnis der Gesamtaufspaltungen der beiden Isotope finden. Wirklich beobachten wir auch experimentell kleine Schwankungen zwischen den Werten 2,21 und 2,24.

Eine ungefähre Abschätzung der Ladungsunsymmetrie läßt sich vielleicht auf folgende Weise geben. Bei unseren Linien beträgt die Isotopenverschiebung für  $\lambda$  7106, 6865, 6018  $\Delta\nu = 115, 123, 115 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Sie entsteht beim Übergang von einer  $sp$ -Konfiguration zu einer  $s^2$ -Konfiguration, ist also ungefähr der Isotopenverschiebung eines  $s$ -Elektrons gleichzusetzen. Die kleinen Unterschiede der drei Verschiebungen müssen den oberen Termen zugeordnet werden. Die Ursache ist in dem verschiedenen Einbau des  $p$ -Elektrons in diesen Termen zu suchen. Es ist plausibel, daß die vom  $p$ -Elektron herrührende Isotopenverschiebung größer ist als die Differenz zwischen 115 und 123. Wir werden demnach die Isotopenverschiebung des  $p$ -Elektrons ganz roh und größenordnungsmäßig zu etwa 10% der Isotopenverschiebung des  $s$ -Elektrons annehmen dürfen. Die Isotopenverschiebung des  $p$ -Elektrons wäre also etwa  $10 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ .

Nun verhalten sich die Volumina der beiden Kerne 151 und 153 wie die Anzahlen der darin enthaltenen Elementarteilchen, d. h. wie 151 : 153. Der Radius von 153 ist also um etwa 0,4% größer als der von 151. Diese Radiusvergrößerung bewirkt die angegebene Isotopenverschiebung des  $p$ -Elektrons von 10 Einheiten. Die gemessenen, von der verschiedenen Einstellung des Kernes gegen das Atomäußere herrührenden Störungen haben ähnliche Beträge und wir erhalten bei dieser rohen Schätzung, daß die Ladungsdichte in der Richtung der Kernspinachse größenordnungsmäßig um ein Prozent kleiner ist, als in der Richtung senkrecht dazu.

Es ist vielleicht wichtig zu betonen, daß diese Abschätzung noch gewisse Voraussetzungen enthält, die fraglich sind. So ist die Änderung der Isotopenverschiebung von 115 auf 123 bei den verschiedenen  $sp$ -Konfigurationen dem  $p$ -Elektron allein zugeschrieben worden. Es ist natürlich möglich, daß die Isotopenverschiebung des  $p$ -Elektrons zum größten Teil mittelbar durch Beeinflussung des  $s$ -Elektrons zustande kommt<sup>1)</sup>. Danach würden möglicherweise die mit der oben angegebenen Kernsymmetrie errechneten Verschiebungen zu klein ausfallen, d. h. wir müßten aus den beobachteten Verschiebungen auf viel größere Kernunsymmetrien schließen. Es wäre dann fraglich, ob die Heranziehung der elektrostatischen Wechsel-

<sup>1)</sup> G. Breit, Phys. Rev. **42**, 348, 1932.

wirkung zur Deutung unseres Effektes gerechtfertigt ist. Man könnte an andere Wechselwirkungskräfte zwischen Elektron und Proton oder Neutron denken (magnetische Kräfte zwischen Elektronen- und Protonenspin ergeben viel zu kleine Effekte und gehorchen außerdem im allgemeinen keinem  $\cos^2$ -Gesetz). Wir haben die elektrostatische Wechselwirkung benutzt, weil sich mit ihrer Hilfe eine einfache Modellvorstellung entwickeln läßt, die in den verschiedensten Fällen (siehe weiter unten) den Effekt mindestens qualitativ richtig darstellt.

*Störungen gleicher Art bei anderen Elementen.* Man sollte erwarten, daß diese beim Eu gefundene Kernunsymmetrie eine allgemeine Eigenschaft aller Atomkerne ist. In der Tat zeigen sich bei einigen Elementen, deren Hyperfeinstrukturbilder besonders sorgfältig ausgemessen wurden, Abweichungen vom  $\cos$ -Gesetz, deren Richtungssinn unserer Modellvorstellung entspricht.

$\text{Cp}^{175}$  (Lu). Die meisten Hyperfeinstrukturen zeigen Störungen. Wir haben zunächst die Terme  $a^3D_1$  und  $a^3P_1$  von  $\text{Cp II}$  genau ausgemessen und festgestellt, daß der Verschiebungssinn mit unserem Modell übereinstimmt. Die Störungen sind hier etwas größer als beim Eu (eine eingehende Veröffentlichung erfolgt demnächst in der ZS. f. Phys.).

$\text{In}^{115}$ . Kürzlich hat Paschen<sup>1)</sup> eine Arbeit veröffentlicht, in der er eine Reihe von Hyperfeinstrukturen des  $\text{In II}$  sehr genau ausgemessen und Störungen bei einzelnen Termen festgestellt hat. Die von ihm gemessenen Abweichungen, die er Störungen der  $L, S$ -Kopplung durch  $I$  bei gering aufgespaltener Grobstruktur zuschreibt, stimmen mit unseren oben entwickelten Vorstellungen einer Kernunsymmetrie überein. Vor allem weist Paschen darauf hin, daß die Terme  $6^3S_1, 7^3S_1, 8^3S_1, 9^3S_1$  ungestört sind, was wir nach unserem Modell verlangen müssen, da die zugehörigen Elektroneneigenfunktionen kugelsymmetrisch sind. (Dann ist ja die Überdeckung der Elektroneneigenfunktionen durch den Kern in allen Hyperfeinstrukturniveaus die gleiche.) Weiter haben die Störungen bei den Termen  $6^3P_1, 6^3D_1, 7^3D_1$  die von unserem Modell verlangte Richtung.

$\text{Sb}^{121, 123}$ . Auch hier liegt ein Hinweis auf eine Kernunsymmetrie vor. Tolansky<sup>2)</sup> hat, um die Kernmomente festzustellen, die drei Linien  $\lambda 6806, 5895, 5056$  genau ausgemessen. Die Terme sind unbekannt, er zeigt aber, daß im wesentlichen bei jeder Linie nur ein Term aufspaltet und daß alle drei aufspaltenden Terme den  $J$ -Wert 1 haben. Danach sollten

1) F. Paschen, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss., Phys.-Math. Kl. 1934, Nr. 25. — 2) S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. (A) 146, 182, 1934.

sich die beiden Abstände zwischen den drei Komponenten jedes Isotops wie 1,40 : 1 verhalten. Er findet jedoch in den drei Linien:

	Sb <sup>121</sup>	Sb <sup>123</sup>
6806	1,39 : 1	1,44 : 1
5895	1,40 : 1	1,43 : 1
5056	1,40 : 1	1,43 : 1

Diese Werte möchten wir im Hinblick auf unser Modell dahin deuten, daß bei Sb<sup>121</sup> eine geringe oder gar keine, bei Sb<sup>123</sup> eine deutlich erkennbare Kernunsymmetrie vorhanden ist.

Hg<sup>201</sup>. In allen bisher besprochenen Elementen zeigt die Richtung der Verschiebung eine Kernunsymmetrie derart, daß in Richtung der Kernspinachse eine kleinere Ladungsdichte vorhanden ist als senkrecht dazu (bei Sb können wir das allerdings nicht feststellen, da wir nicht wissen, ob die oberen oder die unteren Terme aufspalten).

Beim Hg<sup>201</sup> scheint eine Kernunsymmetrie in umgekehrter Richtung vorzuliegen. Die beiden Terme  $6^3P_1$  und  $6^3P_2^1$ ) zeigen nämlich Abweichungen vom cos-Gesetz, die die entgegengesetzte Richtung haben, als aus unserer Modellvorstellung folgen würde. Daraus möchten wir schließen, daß beim Hg<sup>201</sup> die Kernunsymmetrie derart ist, daß die Ladungsdichte in Richtung der Kernspinachse größer ist als senkrecht dazu. Nun haben die zuerst behandelten Elemente alle ein ungerades Proton im Kern, während Hg<sup>201</sup> ein ungerades Neutron enthält. Es ist wohl kein Zufall, daß wir gerade hier ein umgekehrtes Vorzeichen der Kernunsymmetrie finden. Vermutlich spielt die Eigenfunktion des ungeraden Teilchens bei ihrem Zustandekommen eine große Rolle und sie wird eng damit zusammenhängen, ob das unpaarige Teilchen eine Ladung hat (Proton) oder nicht (Neutron).

Es wird die Aufgabe weiterer genauer Messungen sein, Art und Größe der Kernunsymmetrien bei den verschiedenen Elementen festzulegen.

Diese Untersuchung wurde mit der dankenswerten Unterstützung der I. G. Farbenindustrie, Ludwigshafen-Oppau, durchgeführt.

<sup>1)</sup> H. Schüler u. E. G. Jones, ZS. f. Phys. **74**, 631, 1932.

# Zur Theorie der Elektrizitätserregung in Elektrolyten <sup>1)</sup>.

Von **Max Planck** in Berlin.

(Eingegangen am 18. März 1935.)

Es wird die Frage untersucht, ob es Fälle gibt, in welchen die räumliche freie Ladungsdichte in einem Elektrolyten so groß ist, daß die Konzentrationen der entgegengesetzt geladenen Ionen nicht mehr überall als einander gleich betrachtet werden können. Als Antwort ergibt sich der Satz, daß, solange die Konzentrationen als stetig behandelt werden können, der Unterschied der beiden Konzentrationen stets vernachlässigt werden kann.

In der von Nernst begründeten Theorie der Elektrizitätserregung in Elektrolyten bildet eine wesentliche Voraussetzung die Annahme, daß im Innern der Lösung die Konzentrationen der Kationen und Anionen sich an jeder Stelle stets nahezu kompensieren, daß also, wenn wir die Konzentrationen der Kationen mit  $c', c'', \dots$ , die der Anionen mit  $\bar{c}', \bar{c}'', \dots$  bezeichnen und nur einwertige Ionen als vorhanden annehmen, stets und überall mit genügender Annäherung gesetzt werden kann:

$$c' + c'' + \dots = \bar{c}' + \bar{c}'' + \dots \quad (1)$$

Nur mit Hilfe dieser Gleichung gelangt man auf Grund der allgemeinen Bewegungsgleichungen für die Ionen zu dem Ausdruck für das Potentialgefälle bei beliebig gegebenen Konzentrationen im stromlosen Zustand:

$$\text{grad } \varphi = - \frac{RT}{e} \cdot \frac{\text{grad } (U - V)}{U + V}, \quad (2)$$

wo  $R$  die absolute Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $e$  die Ladung eines positiven g-Ions bedeutet, während die Funktionen

$$\left. \begin{aligned} U &= u' c' + u'' c'' + \dots, \\ V &= v' \bar{c}' + v'' \bar{c}'' + \dots \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

durch die Konzentrationen und durch die Beweglichkeitszahlen  $u', u'', \dots$  der Kationen,  $v', v'', \dots$  der Anionen definiert sind.

Eine nähere Begründung für die Gleichung (1) hat Nernst bei ihrer Aufstellung<sup>2)</sup> nicht gegeben. Genaue Gültigkeit kann sie offenbar nicht beanspruchen. Denn wenn die entgegengesetzten elektrischen Ladungen sich überall vollständig kompensieren würden, könnten innerhalb der Lösung gar keine elektromotorischen Kräfte zustande kommen und das

<sup>1)</sup> Auszugsweise veröffentlicht in den Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. Sitzung vom 7. März 1935. — <sup>2)</sup> W. Nernst, ZS. f. phys. Chem. 4, 134, 1889



elektrische Feld wäre homogen. In der Tat besteht zwischen den Ladungen der Ionen und dem Potential  $\varphi$  allgemein die sogenannte Poissonsche Beziehung, welche, wenn  $\varphi$  und  $e$  im elektromagnetischen Maß ausgedrückt werden, folgendermaßen lautet:

$$\varepsilon \cdot \Delta \varphi = -4\pi e c^2 (c' + c'' + \dots - \bar{c}' - \bar{c}'' - \dots), \quad (4)$$

wo  $\varepsilon$  die Dielektrizitätskonstante der Lösung,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum bedeutet.

Nun besitzt die Konstante  $c$  einen äußerst großen Zahlenwert. Die Folge davon ist, wie ich früher gezeigt habe<sup>1)</sup>, daß  $\varphi$  sich im allgemeinen ungeheuer schnell mit der Zeit ändert, und nur dann statisch gemessen werden kann, wenn die Gleichung (1) befriedigt ist. Man kann auch unmittelbar aus (4) ablesen, daß, wenn  $c$  unendlich groß genommen wird, ein endlicher Wert von  $\Delta \varphi$  nur mit der genauen Gültigkeit von (1) vereinbar ist. Diese Gleichung führt dann, zusammen mit den Bewegungsgleichungen der Ionen, in welchen die Konstante  $c$  gar keine Rolle spielt, da in ihr  $e$  und  $\varphi$  nur miteinander multipliziert vorkommen, zu einer in sich widerspruchsfreien Theorie der Elektrizitätserregung.

Ich erwähne dies hier besonders, weil Sitte kürzlich die Meinung ausgesprochen und auch weiterhin vertreten hat<sup>2)</sup>, daß diese Theorie innere Widersprüche aufweise.

Eine andere Frage als die nach der Widerspruchslosigkeit der Theorie ist die nach ihrer Übereinstimmung mit der Wirklichkeit. Denn da  $c$  tatsächlich einen endlichen Wert besitzt, so folgt aus der Poissonschen Beziehung (4), daß im allgemeinen die Gesamtkonzentrationen der Kationen und die der Anionen voneinander verschieden sind, und man muß von vornherein jedenfalls die Möglichkeit zugeben, daß Fälle eintreten können, in welchen die Differenz nicht mehr vernachlässigt werden darf. Ob solchen Fällen eine praktische Bedeutung zukommt, soll im folgenden untersucht werden.

Wenn wir nach den Bedingungen fragen, welche dem Zustandekommen eines beträchtlichen Wertes der Konzentrationendifferenz  $c' + c'' + \dots - \bar{c}' - \bar{c}'' - \dots$  günstig sind, so muß man selbstverständlich nach großen Werten der freien elektrischen Ladungsdichte suchen, und solche werden vorzugsweise da auftreten, wo die Konzentrationen räumlich stark variieren. Dieser Fall findet sich verwirklicht in der Übergangsschicht zwischen zwei endlich verschiedenen Elektrolyten. Ja, es ist sogar leicht zu sehen, daß,

<sup>1)</sup> M. Planck, Ann. d. Phys. **39**, 167, 1890. — <sup>2)</sup> K. Sitte, ZS. f. Phys. **91**, 626, 1934; **93**, 698, 1935.

wenn die Übergangsschicht hinreichend dünn genommen wird, der Betrag der elektrischen Ladungen, die dann zusammen eine Doppelschicht bilden, sogar beliebig große Werte annehmen kann, so daß dann auch die Abweichung von der Gleichung (1) eine beliebige Steigerung erfahren muß. Daher wollen wir jetzt die folgende Frage untersuchen: Welche Größenordnung darf die Dicke  $\delta$  der Übergangsschicht zwischen zwei verschiedenen Elektrolyten nicht unterschreiten, wenn die Gleichung (1) mit der aus ihr folgenden Gleichung (2) noch angenähert Gültigkeit bewahren soll?

Die Antwort auf diese Frage ist enthalten in der Forderung:

$$c' + c'' + \dots - \bar{c}' - \bar{c}'' - \dots \ll c_0, \quad (5)$$

wenn  $c_0$  die Gesamtkonzentration der Lösung an der betreffenden Stelle bedeutet. Dann folgt aus (4):

$$\frac{\varepsilon \cdot \Delta \varphi}{4 \pi c^2 e} \ll c_0. \quad (6)$$

Da für die Übergangsschicht nur eine einzige räumliche Koordinate  $x$ , die Normale ihrer beiden Begrenzungsflächen, in Betracht kommt, so reduziert sich grad  $\varphi$  auf  $\frac{\partial \varphi}{\partial x}$  und  $\Delta \varphi$  auf  $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2}$ , und wir erhalten aus (6) und (2):

$$\frac{\varepsilon R T}{4 \pi c^2 e^2} \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\frac{\partial (U - V)}{\partial x}}{U + V} \right) \ll c_0$$

oder:

$$\frac{\frac{\partial^2 (U - V)}{\partial x^2}}{U + V} - \frac{\left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)^2 - \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)^2}{(U + V)^2} \ll \frac{4 \pi c^2 e^2 c_0}{\varepsilon R T}.$$

Indem wir die einzelnen Glieder links von gleicher Größenordnung annehmen, reduziert sich diese Bedingung auf:

$$\frac{\left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)^2}{U^2} \ll \frac{4 \pi c^2 e^2 c_0}{\varepsilon R T}. \quad (7)$$

Wenn für die eine Grenzfläche der Übergangsschicht  $x = 0$  und  $U = U_1$ , für die andere  $x = \delta$  und  $U = U_2$  gesetzt wird, so kann man als Größenordnung von  $U$  annehmen:

$$U \approx U_1 + (U_2 - U_1) \cdot \frac{x}{\delta}.$$

Mithin:

$$\frac{\left( \frac{\partial U}{\partial x} \right)^2}{U^2} \approx \frac{1}{\delta^2} \quad (8)$$

und aus (7):

$$\delta \geq \frac{1}{ce} \sqrt{\frac{\varepsilon R T}{4 \pi c_0}} = \delta_0. \quad (9)$$

Die Länge  $\delta_0$  stellt also diejenige Größenordnung dar, auf welche die Dicke der Übergangsschicht nicht herabsinken darf, wenn die Bedingung (1) angenähert gültig bleiben soll. Je konzentrierter die Lösung ist, desto kleiner wird  $\delta_0$ , um so dünner darf also die Übergangsschicht angenommen werden. Den gesuchten kritischen Fall werden wir also am ehesten bei sehr schwach konzentrierten Lösungen antreffen.

Als kleinste praktisch in Betracht kommende Konzentration werden wir wohl die einer Lösung vom Gehalt  $1/1000$  normal, d. h. 1 g-Ion in 1000 Litern, annehmen dürfen. Dann ist die Anzahl der g-Ionen in 1 ccm:  $c_0 = 10^{-6}$ . Mit diesem und den folgenden Werten:  $\varepsilon = 80$ ,  $R = 8,31 \cdot 10^7$ ,  $T = 291$ ,  $c = 3 \cdot 10^{10}$ ,  $e = 9650$  erhält man aus (9):

$$\delta \geq 1,36 \cdot 10^{-6} = \delta_0. \quad (10)$$

Damit also die Gleichung (1) angenähert Gültigkeit beanspruchen kann, darf bei Lösungen vom Gehalt  $1/1000$  normal die Dicke der Übergangsschicht nicht auf die Größenordnung von  $10^{-6}$  cm herabsinken. Für Lösungen von höherem Prozentgehalt wird dieser Grenzwert noch kleiner, und daher die Bedingung weniger scharf.

Berechnen wir nun die Anzahl der wirklichen Moleküle, die sich in einem Kubus von der Seitenlänge  $\delta_0$  befinden. Sie beträgt:

$$N_0 = \delta_0^3 \cdot c_0 \cdot 6,06 \cdot 10^{23},$$

d. h. in dem betrachteten speziellen Falle einer Lösung vom Gehalt  $1/1000$  normal ist  $N_0 = 1,5$ , also nur 1 bis 2 Moleküle. Zieht man in Betracht, daß die ganze Theorie auf der räumlichen Stetigkeit der Konzentrationen aufgebaut ist, so erhellt, daß von einer Anwendung der Theorie auf eine derartig dünne Übergangsschicht gar nicht die Rede sein kann. Da bei größeren Konzentrationen  $c_0$  die Zahl  $N_0$  nicht etwa größer, sondern wegen (9) noch kleiner wird, so glaube ich daraus allgemein den Schluß ziehen zu dürfen, daß, solange die Konzentrationen als stetig behandelt werden können, die Gleichung (1) stets in großer Annäherung gültig ist.

## Über die metallische Bindung.

Von Paul Gombás in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 4. März 1935.)

Es wird angenommen, daß die Bindungsenergie im Metall durch die elektrostatische Wechselwirkung des positiven Ionengitters mit dem gleichmäßig verteilten Elektronengas der Metallelektronen und durch die negative Austauschenergie dieses Elektronengases gegeben ist. Für die Abstoßungsenergie wird die Nullpunktsenergie des Elektronengases angesetzt. Außerdem wird noch die Energie berücksichtigt, welche sich aus dem Eindringen des Elektronengases in die Elektronenwolken der Ionen und aus dem gegenseitigen Überdecken der Elektronenwolken benachbarter Ionen ergibt. Es wird am Beispiel des Kaliums gezeigt, daß man mit Hilfe dieser Annahmen zu Resultaten gelangt, welche mit der Erfahrung gut übereinstimmen. Und zwar erhält man für die Gitterkonstante, Sublimationswärme und Kompressibilität folgende Werte:

$$\delta_0 = 4,5_2 \text{ \AA}, \quad S = 20,8 \text{ kcal/Mol}, \quad k = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}$$

gegenüber den experimentellen Ergebnissen von

$$\delta = 5,15 \text{ \AA}, \quad S = 26,5 \text{ kcal/Mol}, \quad k = 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}.$$

In die Rechnungen führen wir keinerlei empirische Parameter ein.

*Einleitung.* Zum Verständnis der metallischen Bindung sind mehrere Auffassungen entwickelt worden. Haber<sup>1)</sup> versuchte die metallische Bindung als heteropolare Ionenbindung aufzufassen, indem er annahm, daß die Metalle ebenso aufgebaut seien wie die Ionenkristalle. An Stelle der Anionen sollten im Metall die Valenzelektronen treten. Auf dieses Modell konnte dann der Bornsche Ansatz für Ionenkristalle übertragen und aus der empirisch bekannten Kompressibilität der Abstoßungsexponent bestimmt werden. Ähnliche Betrachtungen wurden von Thomson<sup>2)</sup> angestellt. Er untersuchte, welches die stabilen Gitteranordnungen im Falle ruhender Elektronenanordnung seien. Diese heteropolare Auffassung der Metalle wurde aber durch den empirischen Befund widerlegt, da die röntgenographischen Untersuchungen keinerlei Gitteranordnung der Valenzelektronen zeigten.

Neben dieser heteropolaren Auffassung der Bindungskräfte wurden auch wesentlich andere Vorstellungen entwickelt. Nach Frenkel<sup>3)</sup> erklärt sich der Zusammenhalt der Metalle daraus, daß die Bahnen der Valenzelektronen mehrere Atome gemeinsam umschlingen. Frenkel entwickelte diese Vorstellung im Anschluß an eine Theorie der homöopolaren Valenz.

<sup>1)</sup> F. Haber, Verh. d. D. Phys. Ges. **13**, 1117, 1911; Berl. Ber. 1919, S. 506 und 990. — <sup>2)</sup> J. J. Thomson, Phil. Mag. **43**, 721, 1922; **44**, 657, 1922. —

<sup>3)</sup> J. Frenkel, ZS. f. Phys. **29**, 214, 1924.



Slater<sup>1)</sup> untersuchte auf Grund der Wellenmechanik die Bindung der Metalle, wegen der großen mathematischen Schwierigkeiten konnten aber größtenteils nur qualitative Betrachtungen angestellt werden. Nach Slater hat man neben den elektrostatischen Kräften, welche zwischen dem Ionengitter und den Elektronen wirken, noch quantenmechanische Austauschkräfte hinzuzunehmen. Bei den quantitativen Resultaten für Na ist die Übereinstimmung mit der Erfahrung nicht sehr gut. Viel bessere quantitative Resultate wurden ebenfalls auf wellenmechanischem Wege für Na von Wigner und Seitz erzielt<sup>2)</sup>.

Außer den hier angedeuteten Betrachtungsweisen gibt es noch eine Auffassung der metallischen Bindung, welche teilweise mit der Slaterschen übereinstimmt. Nach dieser Vorstellung sind die Valenzelektronen gleichmäßig über das ganze Gitter der positiven Ionen verteilt, die Anziehungskräfte ergeben sich aus der Coulombschen Wechselwirkung des positiven Ionengitters mit dem Elektronengas. Als Abstoßungsenergie, welche das Zusammenstürzen des Gitters verhindert, wird die Nullpunktsenergie des Elektronengases angesetzt. Herzfeld führte in einer unveröffentlichten Arbeit nach dieser Vorstellung Rechnungen durch, er erwähnt die Resultate nur kurz in seinem Handbuchartikel<sup>3)</sup>. Nach seinen Rechnungen ergibt sich die Gitterenergie zwei- bis dreimal zu klein. Dieselbe Auffassung wurde in neuester Zeit hauptsächlich von Bomke<sup>4)</sup> vertreten. Bomke stellte eine kritische Betrachtung der verschiedenen Eigenschaften des metallischen Zustandes an, welche diese Annahme bestätigen.

Wir schließen uns in dieser Arbeit der zuletzt erwähnten Auffassung an. Wir beschränken uns hier nur auf die einwertigen Alkalimetalle, welche im raumzentrierten Gittertypus kristallisieren, und setzen voraus, daß die Zahl der Metallelektronen gleich der Anzahl der Ionen sei, daß also das Metallelektronengas ein Elektron pro Ion enthält. Wir nehmen an, daß die Metallelektronen ein gleichmäßig verteiltes Elektronengas bilden. Während aber bei Herzfeld nur die Coulombsche Wechselwirkung des Ionengitters mit dem Elektronengas und außerdem die Nullpunktsenergie des letzteren berücksichtigt wurden, nehmen wir noch weitere Energieterme und zwar die für das folgende wichtige Austauschenergie des Elektronengases, und außerdem die Energieanteile hinzu, welche daraus resultieren, daß erstens das gleichmäßig verteilte Metallelektronengas in die inneren Schalen der Ionen eindringt, zweitens daß sich die Elektronenwolken der benachbarten Ionen

<sup>1)</sup> J. C. Slater, Phys. Rev. **35**, 509, 1930. — <sup>2)</sup> E. Wigner u. F. Seitz, ebenda **43**, 804, 1933. — <sup>3)</sup> K. F. Herzfeld, Geiger-Scheels Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2, S. 252. — <sup>4)</sup> H. Bomke, ZS. f. Phys. **91**, 400, 1934.

gegenseitig überdecken. Um die Anwendbarkeit unserer Annahme zu zeigen, berechnen wir einige Konstanten und zwar die Gitterkonstante, Gitterenergie, Sublimationswärme und Kompressibilität des Kaliums, welche mit der Erfahrung in Anbetracht der vereinfachten Voraussetzungen gut übereinstimmen. In unsere Rechnungen führen wir keinerlei empirische Parameter ein.

1. Die Annahme, daß die Metallelektronen ein gleichmäßig verteiltes Elektronengas bilden, welches in die Elektronenwolken der Ionen eindringt, bedeutet natürlich eine ziemlich große Vereinfachung. Dies Bild ist aber doch nicht so roh, wie man auf den ersten Blick glauben würde. Wigner und Seitz berechneten nämlich die Eigenfunktion des  $3s$ -Zustandes im metallischen Na und fanden, daß die Eigenfunktion außerhalb des Atomrumpfes nahezu konstant verläuft<sup>1)</sup>. Im inneren des Atomrumpfes gilt dies natürlich nicht. Das Quadrat des Absolutwertes der Eigenfunktion nimmt aber dort von zwei Knotenflächen abgesehen noch beträchtliche Werte an, welche sich zwar mit der Entfernung vom Kern stark ändern, deren Mittel jedoch, wie ein Vergleich zeigt (Fig. 1), durch unsere konstante Verteilung einigermaßen approximiert wird.

Man kann wohl annehmen, daß die von Wigner und Seitz im metallischen Na gefundene Verteilung der Metallelektronen auch für die anderen Alkalimetalle typisch ist. In Anbetracht dieser Tatsachen scheint uns die Annahme einer gleichmäßigen Verteilung des Elektronengases im Inneren

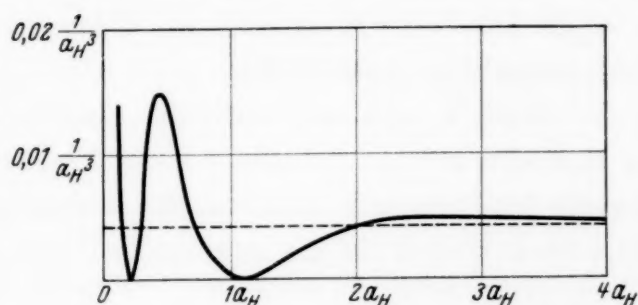


Fig. 1.

— Absolutwert des Quadrates der Eigenfunktion des  $3s$ -Elektrons im metallischen Na nach Wigner und Seitz.

--- Konstante Verteilungsfunktion der Valenzelektronen im metallischen Na nach Formel (4).

der Atomrümpfe keine allzu grobe Vereinfachung zu sein. Unsere Näherung wird auch durch den Umstand unterstützt, daß der Raumteil, welcher durch die Atomrümpfe besetzt ist, in welchem also die Eigenfunktion auch nicht angenähert mehr konstant verläuft, nur einen kleinen Teil der ein Elektron enthaltenden Elementarzelle ausmacht. Man muß jedoch auch in Betracht ziehen, daß gerade durch das Eindringen des Gases in die Kernnähe große zusätzliche Energieanteile auftreten, welche sich aber, wie wir sehen

<sup>1)</sup> E. Wigner u. F. Seitz, l.c. Siehe auch Geiger-Scheels Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2. Artikel von H. Bethe, S. 406.

werden, in dem für uns wichtigem Gebiet stark kompensieren, so daß diese Energie von keiner großen Bedeutung ist (s. Tabelle 1).

Wir gehen nun zur Berechnung der Gitterenergie über. Der größte Teil der Bindungsenergie resultiert aus der elektrostatischen Wechselwirkung des positiven Ionengitters mit dem Elektronengas der Metallelektronen. Dieser Energieanteil, welchen wir pro Ion mit  $U_C$  bezeichnen, wurde von Herzfeld für das raumzentrierte Gitter berechnet (l. c.). Wenn man mit  $\delta$  die Kante des zwei Ionen (bzw. Elektronen) enthaltenden Elementarwürfels, mit  $e$  die positive Elementarladung bezeichnet, so ist nach Herzfeld

$$U_C = - \frac{1,423 e^2}{\delta}. \quad (1)$$

Da das Elektronengas im Sinne der Fermi-Statistik entartet ist, hat es eine Nullpunktsenergie, welche im Falle freier Elektronen nur von der Dichte des Gases abhängt. Diese Energie, welche wir pro Elektron mit  $U_F$  bezeichnen, ist wie bekannt folgende <sup>1)</sup>:

$$U_F = C_F n^{2/3}, \quad C_F = \frac{6}{5} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{2/3} \pi^2 e^2 a_H, \quad (2)$$

$n$  ist die Anzahl der Elektronen pro Volumeneinheit,  $a_H$  bedeutet den ersten Bohrschen Wasserstoffradius.

Außerdem muß man noch die Austauschenergie des Elektronengases in Betracht ziehen. Im Falle freier Elektronen hängt diese wie Bloch gezeigt hat, ebenfalls nur von der Teilchendichte ab. Und zwar erhält man nach Bloch für die Austauschenergie pro Elektron <sup>2)</sup>

$$U_A = - C_A n^{1/3}, \quad C_A = \frac{3}{2} \left( \frac{3}{8\pi} \right)^{1/3} e^2. \quad (3)$$

Wie man leicht einsieht, ist das Volumen der ein Elektron enthaltenden Elementarzelle im Falle eines raumzentrierten Gitters  $\delta^3/2$ , es wird also

$$n = \frac{2}{\delta^3}. \quad (4)$$

Mit Hilfe dieser Beziehung erhält man aus (2) und (3)  $U_F$  und  $U_A$  als Funktion von  $\delta$  wie folgt

$$U_F = C_F \frac{2^{2/3}}{\delta^2} = \frac{4,5547 e^2 a_H}{\delta^2}, \quad (5)$$

$$U_A = - C_A \frac{2^{1/3}}{\delta} = - \frac{0,9307 e^2}{\delta}. \quad (6)$$

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Geiger-Scheels Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2. Artikel von H. Bethe, S. 485. — <sup>2)</sup> F. Bloch, ZS. f. Phys. **57**, 545, 1929. Siehe auch Geiger-Scheels Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2. Artikel von H. Bethe, S. 485.

Es ist interessant, daß die Austauschenergie zu  $1/\delta$  proportional ist. Das Austauschphänomen äußert sich also in unserer Näherungsrechnung in einer zur Coulombschen Energie ganz analogen und im Vergleich zu (1) beträchtlichen Anziehung. Wie wir sehen werden, ist diese zum Verständnis der Kohäsion von wichtiger Bedeutung, da man ohne sie eine viel zu kleine Gitterenergie erhält.

2. Wir berechnen nun die Energieterme, welche aus dem Eindringen des Elektronengases in die Elektronenwolken der Ionen und aus dem gegenseitigen Überdecken der Elektronenwolken benachbarter Ionen entstehen. Es wird, wie schon im Anfang von (1.) bemerkt wurde, angenommen, daß die Dichte des Elektronengases auch im Innern der Atomrümpfe durch (4) gegeben ist. Für die Elektronenverteilung der Ionen,  $-\frac{\Delta\varphi}{4\pi}$ , benutzen wir die von Lenz<sup>1)</sup> und Jensen<sup>2)</sup> gegebene approximative Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung, nach welcher

$$\Delta\varphi(r) = \frac{N\varepsilon}{P_0\lambda^3} \frac{e^{-\sqrt{r/\lambda}}}{\left(\frac{r}{\lambda}\right)^{3/2}} \left(1 + c_1 \sqrt{\frac{r}{\lambda}}\right)^3 \quad (7)$$

ist.  $\lambda$  und  $c_1$  sind Konstanten, welche für mehrere Ionen von Jensen bestimmt wurden. Für  $K^+$  wird nach Jensen

$$\frac{1}{\lambda} = 12,04 \frac{Z^{1/3}}{a_H}, \quad c_1 = 0,285,$$

wo  $Z$  die Ordnungszahl des  $K$  bedeutet.  $P_0$  ist ein Polynom von  $c_1$ ,  $N$  bedeutet die Zahl der Elektronen im Ion,  $r$  die Entfernung eines Punktes vom Kern.

Das Potential der Elektronenwolke,  $\varphi$ , erhält man nach Jensen folgendermaßen:

$$\varphi = -\frac{N\varepsilon}{r} (1 - g(r)), \quad g(r) = e^{-\sqrt{r/\lambda}} \sum_{\mu=0}^4 a_{\mu} \left(\frac{r}{\lambda}\right)^{\mu/2}, \quad (8)$$

die  $a_{\mu}$  sind Konstanten, welche durch  $c_1$  bestimmt werden.

Das Potential des Kernes wird

$$\psi = \frac{Z\varepsilon}{r}.$$

Wie schon erwähnt, wollen wir nun die Energie bestimmen, welche von dem Eindringen des Metallelektronengases in die Elektronenwolken der

<sup>1)</sup> W. Lenz, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932. — <sup>2)</sup> H. Jensen, ebenda **77**, 722, 1932.



Ionen und von dem Überdecken der Elektronenwolken benachbarter Ionen herrührt. Den elektrostatischen Anteil dieser Wechselwirkungsenergien kann man wegen der Additivität der Potentiale für jeden der beiden Effekte einzeln berechnen. Wir befassen uns zunächst mit der zusätzlichen elektrostatischen Energie, welche aus dem Eindringen des Metallelektronengases in die Elektronenwolken der Ionen entsteht. Ebenfalls wegen der Additivität der Potentiale setzt sich diese additiv aus der elektrostatischen Energie zusammen, welche aus dem Eindringen des Elektronengases in die Elektronenwolke eines einzelnen Ions resultiert.

Durch das Eindringen des Elektronengases in das Innere des Ions kommt es in Gebiete höherer effektiver Kernladung, woraus eine zusätzliche elektrostatische Energie resultiert, welche wir pro Ion mit  $W_E$  bezeichnen und mit Hilfe der Formel für die Störungsenergie erster Ordnung, wie folgt berechnen.

$$W_E = - \int d\tau \left( \psi + \varphi - \frac{\varepsilon}{r} \right) \varepsilon \frac{2}{\delta^3} = - \frac{8\pi N \varepsilon^2}{\delta^3} \int_0^\infty g(r) r dr. \quad (9)$$

$d\tau$  bedeutet das Volumenelement.

Von dem Gesamtpotential des Ions,  $\psi + \varphi$ , ist das Coulombsche Potential der Ionenladung,  $\varepsilon/r$ , subtrahiert, da die Coulombsche Wechselwirkung der Ionen mit dem Elektronengas schon in (1) enthalten ist.

Die Berechnung der nichtklassischen Energieterme, also die Änderung der kinetischen Energie und der Austauschenergie des gesamten Fermigases ist nicht so einfach. Jedes Ion hat im raumzentrierten Gittertypus 8 unmittelbare Nachbarn im Abstand  $\frac{\sqrt{3}}{2} \delta$  und 6 weitere Nachbarn im Abstand  $\delta$ , die übrigen Nachbarn kann man bei der Berechnung dieser Energieterme wegen des exponentiellen Abfalls der Elektronendichte vernachlässigen. Jensen zeigte (l. c.), daß sich in einem Ionengitter vom Steinsalztypus die Änderung der gesamten kinetischen Energie pro Elementarzelle additiv aus der kinetischen Energieänderung zusammensetzt, welche aus dem Überdecken der Elektronenwolken unmittelbar benachbarter Ionen herrührt. Ganz analog läßt sich hier zeigen, daß sich die gesamte kinetische Energieänderung der Fermigase näherungsweise additiv aus den Beiträgen zusammensetzt, welche aus der Wechselwirkung des Metallelektronengases mit einem Ion und aus der gegenseitigen Wechselwirkung der Ionen entstehen. Dasselbe gilt auch für die gesamte Änderung der Austauschenergie. Wir geben hierfür den Beweis im Anhang.

Auf die gegenseitige Wechselwirkungsenergie der Ionen kommen wir weiter unten zu sprechen, jetzt berechnen wir die kinetische Energieänderung  $W_F$ , welche aus der Wechselwirkung eines Ions mit dem Metallelektronengas resultiert. Wenn wir die Bezeichnung

$$\Delta \Phi(\delta) = 4\pi n \varepsilon = \frac{8\pi \varepsilon}{\delta^3}$$

eingeführen, so ist

$$W_F = \kappa_F \int \frac{d\tau}{4\pi} \{[\Delta \varphi + \Delta \Phi]^{5/3} - [(\Delta \varphi)^{5/3} + (\Delta \Phi)^{5/3}]\},$$

$$\kappa_F = \frac{C_F}{(4\pi)^{2/3} \varepsilon^{5/3}}.$$

Zur Berechnung dieses Integrals teilen wir den Raum in zwei Teile  $\tau_1$  und  $\tau_2$ .  $\tau_1$  sei das Gebiet in welchem  $\Delta \varphi > \Delta \Phi$ ,  $\tau_2$  jenes in welchem  $\Delta \varphi < \Delta \Phi$  ist. Wenn man den Radius  $r_0$  bestimmt, für welchen

$$\Delta \varphi(r_0) = \Delta \Phi(\delta) \quad (10)$$

ist, so ist  $\tau_1$  das Volumen einer Kugel vom Radius  $r_0$ ,  $\tau_2$  das Gebiet außerhalb dieser Kugel.  $r_0$  hängt natürlich von  $\delta$  ab und ist daher für jedes  $\delta$  eigenst aus Gleichung (10) zu bestimmen.

Im Teilgebiet  $\tau_1$  kann man den Integrand nach  $\Delta \Phi$  in eine Reihe entwickeln. Wenn man sich mit dem ersten und zweiten Glied der Reihenentwicklung begnügt, erhält man in  $\tau_1$

$$W_F^{(\tau_1)} = \frac{5}{3} \kappa_F \Delta \Phi(\delta) \int_{\tau_1} \frac{d\tau}{4\pi} [\Delta \varphi(r)]^{2/3} - \kappa_F \int_{\tau_1} \frac{d\tau}{4\pi} [\Delta \Phi(\delta)]^{5/3}$$

$$= \frac{5}{3} \kappa_F \Delta \Phi(\delta) \int_0^{r_0} [\Delta \varphi(r)]^{2/3} r^2 dr - \frac{1}{3} \kappa_F [\Delta \Phi(\delta)]^{5/3} r_0^3.$$

In  $\tau_2$  kann man eine Reihenentwicklung nach  $\Delta \varphi$  vornehmen. Man erhält ganz analog

$$W_F^{(\tau_2)} = \frac{5}{3} \kappa_F [\Delta \Phi(\delta)]^{2/3} \int_{\tau_2} \frac{d\tau}{4\pi} \Delta \varphi(r) - \kappa_F \int_{\tau_2} \frac{d\tau}{4\pi} [\Delta \varphi(r)]^{5/3}$$

$$= \frac{5}{3} \kappa_F [\Delta \Phi(\delta)]^{2/3} \int_{r_0}^{\infty} \Delta \varphi(r) r^2 dr - \kappa_F \int_{r_0}^{\infty} [\Delta \varphi(r)]^{5/3} r^2 dr,$$

$$W_F = W_F^{(\tau_1)} + W_F^{(\tau_2)}.$$

Ganz ähnlich kann man die entsprechende Änderung der Austauschenergie  $W_A$  berechnen:

$$W_A = -\kappa_A \int \frac{d\tau}{4\pi} \{[\Delta\varphi + \Delta\Phi]^{4/3} - [(\Delta\varphi)^{4/3} + (\Delta\Phi)^{4/3}]\},$$

$$\kappa_A = \frac{C_A}{(4\pi)^{1/3} \varepsilon^{4/3}}.$$

Die Einteilung des Raumes bleibt dieselbe wie vorhin, die Bezeichnungen sind den vorigen analog. Es wird

$$W_A^{(\tau_1)} = -\frac{4}{3}\kappa_A \Delta\Phi(\delta) \int_0^{r_0} [\Delta\varphi(r)]^{1/3} r^2 dr + \frac{1}{3}\kappa_A [\Delta\Phi(\delta)]^{4/3} r_0^3,$$

$$W_A^{(\tau_2)} = -\frac{4}{3}\kappa_A [\Delta\Phi(\delta)]^{1/3} \int_0^\infty \Delta\varphi(r) r^2 dr + \kappa_A \int_{r_0}^\infty [\Delta\varphi(r)]^{4/3} r^2 dr,$$

$$W_A = W_A^{(\tau_1)} + W_A^{(\tau_2)}.$$

Die gesamte Energie, welche aus dem Eindringen des Metallelektronengases in ein Ion entsteht, bezeichnen wir mit  $W_S$ , es ist also

$$W_S = W_E + W_F + W_A.$$

Die numerischen Resultate für Kalium sind in  $\varepsilon^2/a_H$ -Einheiten in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1.

$\delta$	7,0 $a_H$	8,0 $a_H$	9,0 $a_H$	10,0 $a_H$
$W_E$ . . . .	— 0,3137	— 0,2102	— 0,1476	— 0,1076
$W_F$ . . . .	+ 0,5037	+ 0,3481	+ 0,2509	+ 0,1868
$W_A$ . . . .	— 0,1732	— 0,1286	— 0,0988	— 0,0779
$W_S$ . . . .	+ 0,0168	+ 0,0093	+ 0,0045	+ 0,0013

Die Gesamtenergie, welche aus dem Eindringen des Elektronengases in das Innere des Ions resultiert, ist also positiv. Wie man aus Tabelle 1 sieht, kommt dies daher, daß  $W_F$  den Betrag von  $W_E + W_A$  überwiegt. Dies ist auch aus der unmittelbaren physikalischen Betrachtung verständlich. Die Ionen haben abgeschlossene Elektronenschalen. Wenn man nun versucht, das Valenzelektron in die abgeschlossenen Schalen hineinzupressen, was mit dem Anwachsen von  $\Delta\Phi$ , also mit der Verminderung von  $\delta$  äquivalent ist, muß man eine positive Arbeit leisten. Man muß nämlich einem Elektron Energie zuführen, um es in eine höhere Zelle des Phasenraumes zu heben, da sich wegen dem Pauli-Prinzip in jeder Zelle nur zwei Elektronen befinden können und die tiefsten Zellen schon von den Elektronen der abgeschlossenen Schalen besetzt sind. Diese positive Arbeit muß die zusätzliche negative elektrostatische Energie und die ebenfalls negative Aus-

tauschenenergie von einem gewissen  $\Delta\Phi$  an überwiegen, sonst müßte ja das Valenzelektron die Tendenz zeigen, in die inneren Schalen einzudringen. Bei sehr kleiner Dichte der Metallelektronen, von  $\delta \sim 11 a_H$  an, ist der Betrag von  $W_E + W_A$  allerdings größer als  $W_F$ , was natürlich unserer Behauptung nicht widerspricht, da in diesem Falle sich nur ein ganz minimaler Bruchteil des Valenzelektrons<sup>1)</sup> im Inneren der Elektronenschalen des Ions aufhält.

3. Außer diesen Energietermen hat man noch die Wechselwirkungsenergien der Ionen in Betracht zu ziehen, welche aus der gegenseitigen Überdeckung der Elektronenwolken herrühren. Diese wurden von Lenz und Jensen auf eine sehr anschauliche Weise hergeleitet (l. c.). Wir geben diese für ein Ionenpaar mit einem Kernabstand  $\delta$  hier kurz an:

$$V_K(\delta) = \frac{\varepsilon^2}{\delta} [Z_1 N_2 g_2(\delta) + Z_2 N_1 g_1(\delta)],$$

$$V_E(\delta) = -\frac{\varepsilon^2}{\delta} N_1 N_2 \left[ g_2(\delta) + \delta \int \frac{d\tau}{4\pi} \frac{g_1(r_1)}{r_1} \frac{\Delta\varphi_2(r_2)}{N_2 \varepsilon} \right],$$

$$V_F(\delta) = \varkappa_F \int \frac{d\tau}{4\pi} \{ [\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2]^{5/3} - [(\Delta\varphi_1)^{5/3} + (\Delta\varphi_2)^{5/3}] \}.$$

$V_K + V_E$  gibt den elektrostatischen Anteil der Wechselwirkung,  $V_F$  die kinetische Energieänderung, welche aus dem Überdecken der Elektronenwolken herrührt. Man könnte auch hier noch die Änderung der Austauschenergie in Betracht ziehen, da diese aber naturgemäß klein ist, können wir sie vernachlässigen. Die Coulombsche Wechselwirkung der Ionen brauchen wir auch hier nicht zu berücksichtigen, da diese in (1) enthalten ist. Die exakte Berechnung der Energieterme  $V_E$  und  $V_F$  kann nur mit Hilfe sehr mühsamer numerischer Integrationen durchgeführt werden. Verfasser gab für  $V_E + V_F$  eine analytische Näherungsformel an<sup>2)</sup>, mit Hilfe derer man für die gesamte, aus dem Überdecken der Elektronenwolken der Ionen herrührende Wechselwirkungsenergie zweier Ionen folgenden Näherungsausdruck erhält

$$V_S(\delta) = V_K(\delta) + V_E(\delta) + V_F(\delta) = \frac{\varepsilon^2}{\delta} [Z_1 N_2 g_2(\delta) + Z_2 N_1 g_1(\delta)] - N_1 N_2 \frac{\varepsilon^2}{\delta} \left[ g_1(\delta) + g_2(\delta) + \frac{G_1}{N_2 \varepsilon} \delta \Delta\varphi_2(\delta) \right] + \frac{5}{3} \varkappa_F [D_1 \Delta\varphi_2(\delta) + D_2 \Delta\varphi_1(\delta)],$$

wo

$$G_1 = \int_0^\infty g_1(r_1) r_1 dr_1 \quad \text{und} \quad D_i = \int_0^\infty [\Delta\varphi_i(r_i)]^{2/3} r_i^2 dr_i \quad (i = 1, 2)$$

<sup>1)</sup> Diese Ausdrucksweise ist nur eine Folge dessen, daß wir für das Gas der Metallelektronen eine kontinuierliche Verteilung annahmen, und will natürlich nicht bedeuten, daß wir das Elektron als teilbar betrachten. —

<sup>2)</sup> P. Gombás, ZS. f. Phys. **92**, 378, 1935.



ist. Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die beiden Ionen. Da es sich hier um die Wechselwirkung gleicher Ionen handelt, kann man die Indizes weglassen und einige Vereinfachungen durchführen, wodurch man erhält:

$$V_s(\delta) = 2N(Z - N)g(\delta) \frac{\varepsilon^2}{\delta} + \left( \frac{10}{3} \kappa_F D - NG\varepsilon \right) \Delta\varphi(\delta).$$

Im Falle eines raumzentrierten Gitters hat jedes Ion 8 unmittelbare Nachbarn im Abstände  $\sqrt{3}/2 \delta$  und 6 weitere Nachbarn im Abstände  $\delta$ . Um eine doppelte Zählung der Ionenpaare zu umgehen, müssen wir die gesamte Wechselwirkungsenergie der Ionen pro Elementarzelle noch durch 2

dividieren. Wenn wir diese mit  $V$  bezeichnen, so wird also

$$V = 4V_s\left(\frac{\sqrt{3}}{2}\delta\right) + 3V_s(\delta).$$

4. Die gesamte Gitterenergie  $U$  pro Elementarzelle setzt sich also aus folgenden Energieanteilen zusammen

$$U = U_C + U_F + U_A + W_s + V.$$

Die Rechnungen führten wir für K durch, die numerischen Resultate sind in Tabelle 2 in den Einheiten  $\varepsilon^2/a_H$  angegeben. Den Gang der Gitterenergie haben wir auch graphisch in Fig. 2<sup>1)</sup> dargestellt.

Tabelle 2.

$\delta$	7,0 $a_H$	8,0 $a_H$	8,5 $a_H$	9,0 $a_H$	10,0 $a_H$
$U_C$ . . . . .	− 0,2033	− 0,1779	− 0,1674	− 0,1581	− 0,1423
$U_F$ . . . . .	+ 0,0930	+ 0,0712	+ 0,0630	+ 0,0562	+ 0,0455
$U_A$ . . . . .	− 0,1330	− 0,1163	− 0,1095	− 0,1034	− 0,0931
$W_s$ . . . . .	+ 0,0168	+ 0,0093	+ 0,0064	+ 0,0045	+ 0,0013
$V$ . . . . .	+ 0,0622	+ 0,0230	+ 0,0145	+ 0,0090	+ 0,0036
$U$ . . . . .	− 0,1643	− 0,1907	− 0,1930	− 0,1918	− 0,1850

Wie man aus der Tabelle 2 sieht, rührt der größte Teil der Abstoßungsenergie in der Nähe der stabilen Gleichgewichtslage von der Nullpunkts-

<sup>1)</sup> Für Dichten, für die  $n^{1/3} < (8,76 a_H)^{-1}$  ist, also für  $\delta > 11,0 a_H$  würden die Spine der Metallelektronen wegen der Austauschwechselwirkung umklappen (siehe Geiger-Scheels Handb. d. Phys., 2. Aufl., XXIV/2. Artikel von H. Bethe, S. 485), dadurch würden sich die Ausdrücke für  $U_F$  und  $U_A$  ändern. Dies wurde aber in Fig. 2 nicht berücksichtigt, denn das Gebiet  $\delta > 11,0 a_H$  hat für uns keine Bedeutung.

energie des Fermigas her, ist also im wesentlichen zu  $1/\delta^2$  proportional, wie dies auch wegen der hohen Kompressibilität der Alkalimetalle gegenüber Ionenkristallen sein muß. Bei kleineren Gitterkonstanten ( $\delta < 6 a_H$ ) ändert sich die Sachlage. In diesen Gebieten überwiegt  $V$  die Nullpunktsenergie, denn hier macht sich die Wechselwirkung der Atomrümpfe schon stark bemerkbar. Weiterhin ist zu sehen, daß man ohne die Austauschenergie  $U_A$  eine viel zu kleine Gitterenergie erhält (58 kcal/Mol statt 126 kcal/Mol). Die Austauschenergie ist also zum Verständnis der metallischen Bindung von wichtiger Bedeutung.

Aus Tabelle 2 ist zu sehen, daß das Minimum der Gitterenergie bei  $\delta_0 = 8,5 a_H$  liegt. Dies entspricht der stabilen Gleichgewichtslage. Umgerechnet in Å-Einheiten erhält man

$$\delta_0 = 4,5_2 \text{ Å.}$$

Dies Resultat bezieht sich auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur. Der experimentelle Wert bei  $-150^\circ \text{C}$  ist  $5,20 \text{ Å}^1$ ). Wenn man diesen Wert mit Hilfe des linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, welcher für K  $83 \cdot 10^{-6}/\text{Grad}$  beträgt, auf den absoluten Nullpunkt umrechnet, erhält man

$$\delta = 5,15 \text{ Å.}$$

Unser Resultat ist im Verhältnis zu diesem nur um 12% zu klein.

Das Minimum von  $U$  beträgt nach Tabelle 2  $-0,1930 \varepsilon^2/a_H$ , oder umgerechnet in kalorischen Einheiten wird

$$U = 120,5 \text{ kcal/Mol.}$$

Diese Energie ist aufzuwenden, um ein Mol des Metalls am absoluten Nullpunkt der Temperatur in  $L$  einwertige Ionen und ebensoviel freie Elektronen zu zerlegen. ( $L$  = Loschmidtsche Zahl.)

Anstatt  $U$  auf die experimentellen Werte hin zu prüfen, vergleichen wir mit den empirischen Werten die Sublimationswärme  $S$ , welche man aus  $U$  und der Ionisierungsspannung  $J$  des freien Atoms, beim absoluten Nullpunkt folgendermaßen erhält:

$$S = U - J.$$

Mit  $J = 99,7 \text{ kcal/Mol}$  folgt

$$S = 20,8 \text{ kcal/Mol.}$$

Nach Rabinovitsch und Thilo<sup>2)</sup> ist

$$S = 26,5 \text{ kcal/Mol.}$$

<sup>1)</sup> Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen. — <sup>2)</sup> E. Rabinovitsch u. E. Thilo, ZS. f. phys. Chem. (B) 6, 298, 1930.

Man muß hier beachten, daß man  $S$  als Differenz zweier 4- bis 5mal größerer Energien erhält, wodurch sich der relative Fehler stark vergrößert. Bei  $U$  wäre der relative Fehler viel kleiner.

Aus dem Gang der Gitterenergie kann man auch die Kompressibilität  $k$  bestimmen. Diese ist folgendermaßen definiert:

$$k = -v \frac{dp}{dv},$$

wo  $v$  das Volumen,  $p$  den äußeren Druck bedeutet. Mit Hilfe der Beziehung  $dU = -p dv$  läßt sich diese Formel umformen. Wenn man für  $v$  die ein Ion enthaltende Elementarzelle wählt, also  $v = \delta^3/2$  setzt, erhält man

$$\frac{1}{k} = \frac{2}{9\delta_0} \left( \frac{d^2 U}{d\delta^2} \right)_{\delta=\delta_0},$$

wo  $U$  die über die Elementarzelle genommene Gitterenergie bedeutet. Hieraus ergibt sich für Kalium ebenfalls beim absoluten Nullpunkt

$$k = 1,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}.$$

Bei Landolt und Börnstein ist für den experimentellen Wert bei  $1^\circ \text{ C}$   $k = 4,1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}$  angegeben. Mit Hilfe der für verschiedene Temperaturen gemessenen Kompressibilitäten kann man ganz analog, wie es Slater bei den Alkalihalogenidkristallen getan hat, linear auf den Wert der Kompressibilität beim absoluten Nullpunkt extrapolieren. Man erhält so

$$k = 2,0 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{dyn}.$$

In Anbetracht der Unsicherheit des auf diesem Wege extrapolierten Wertes können wir unser Resultat als ganz befriedigend betrachten. Man muß außerdem noch in Betracht ziehen, daß der von uns bestimmte Wert der Kompressibilität für Einkristalle gilt, während der experimentell bestimmte sich auf das gewöhnliche mikrokristalline Material bezieht, so daß eine wesentlich bessere Übereinstimmung der beiden Resultate nicht zu erwarten ist.

Man könnte voraussichtlich für die berechneten Konstanten noch bessere Resultate erzielen, wenn man für die Elektronen der Ionen eine Verteilungsfunktion benutzen würde, die noch in großer Entfernung vom Kern den wirklichen Verhältnissen besser entspricht als die von uns benutzte, die eine approximative Lösung der Thomas-Fermischen Gleichung ist. Die genaue Elektronenverteilung der Ionen zu bestimmen ist aber wegen der mathematischen Schwierigkeiten unmöglich. Man könnte es etwa mit den Hartreeschen Eigenfunktionen versuchen, da aber diese

numerische Tabellen und keine analytischen Funktionen sind, würde dies zu äußerst mühsamen numerischen Rechnungen führen.

Aus unseren Ausführungen sieht man, daß man mit dem Metallmodell der freien Elektronen die Kohäsion der Metalle erklären kann. Allerdings ist im vorliegenden Problem das London-Heitler-Heisenbergsche Modell an Exaktheit dem Modell der freien Elektronen überlegen. Aber die Durchrechnung eines konkreten Problems würde beim London-Heitler-Heisenbergschen Modell zu äußerst großen mathematischen Schwierigkeiten führen, so daß man größtenteils nur zu qualitativen Resultaten gelangt.

Die hier gegebenen Ausführungen stellen natürlich nur eine erste Näherung dar. Der Näherungscharakter unserer Annahmen rührt hauptsächlich davon her, daß wir für das Metallelektronengas auch im Innern der Ionen eine konstante Verteilung voraussetzten. In zweiter Näherung hätte man dann die Verteilung des Metallelektronengases im Innern der Ionen nicht mehr als konstant anzusetzen, sondern die Verteilung dort wellenmechanisch zu bestimmen, dies soll in einer späteren Untersuchung durchgeführt werden. Aus unseren Resultaten können wir immerhin schließen, daß unsere Grundannahmen sich von den wahren Verhältnissen nicht zu sehr unterscheiden.

#### *Anhang.*

Wir zeigen hier in Analogie mit einer Beweisführung von Jensen (l. c.), daß man bei der Berechnung der gesamten Änderung der kinetischen Energie und Austauschenergie der Fermigase, die Wechselwirkung des Metallelektronengases mit den Ionen und die gegenseitige Wechselwirkung der Ionen bei genügend großem  $\delta$  ( $\delta > 7 a_H$ ) näherungsweise als voneinander unabhängig betrachten kann. Wie in 4. erwähnt wurde, hat man bei der Berechnung dieser Wechselwirkungsenergien wegen dem exponentiellen Abfall der Elektronendichte nur die 14 nächstliegenden Nachbarn eines Ions in Betracht zu ziehen. Der Einfachheit und der besseren Übersicht halber beschränken wir uns hier nur auf die 8 unmittelbaren Nachbarn eines Ions. Betrachten wir zunächst die kinetische Energieänderung der Fermigase. Wenn man das herausgegriffene Ion mit dem Index 0, die Nachbarn mit den Indizes 1, 2, ..., 8 und die gesamte Änderung der kinetischen Energie der Elektronengase mit  $\bar{U}_F$  bezeichnet, so wird

$$\bar{U}_F = z_F \int \frac{d\tau}{d\pi} \left\{ \left[ \sum_{i=0}^8 \Delta\varphi_i + \Delta\Phi \right]^{5/3} - \left[ \sum_{i=0}^8 (\Delta\varphi_i)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3} \right] \right\}.$$



Wir legen nun um jeden Kern als Mittelpunkt eine Kugel. Den Raumteil, welchen die um den  $i$ -ten Kern gelegte Kugelfläche einschließt, bezeichnen wir mit  $\omega_i$ . Den Radius von  $\omega_i$  definieren wir so, daß in  $\omega_i$

$$\Delta\varphi_i > \Delta\Phi + \sum_{l=0}^8 \Delta\varphi_l - \Delta\varphi_i$$

sei. In dem für uns wichtigen Gebiet ( $\delta \sim 8,5 a_H$ ) wird der Radius dieser Kugel praktisch mit dem Radius übereinstimmen, welcher durch Gleichung (10) definiert ist. Wegen des exponentiellen Abfalls von  $\Delta\varphi$  ist nämlich in der Nähe des  $i$ -ten Kernes  $\Delta\Phi$  viel größer als die übrigen  $\Delta\varphi_l$  ( $l \neq i$ ), so daß man die letzteren neben  $\Delta\Phi$  vernachlässigen kann.

In  $\omega_0$  ist nun

$$\Delta\varphi_0 > \Delta\Phi + \sum_{i=1}^8 \Delta\varphi_i,$$

man kann also den Integrand in eine Reihe entwickeln. Wenn man die Reihe nach dem zweiten Glied abbricht, erhält man:

$$\begin{aligned} \left[ \sum_{i=0}^8 \Delta\varphi_i + \Delta\Phi \right]^{5/3} - \left[ \sum_{i=0}^8 (\Delta\varphi_i)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3} \right] &= \frac{5}{3} (\Delta\varphi_0)^{2/3} \left[ \sum_{i=1}^8 \Delta\varphi_i + \Delta\Phi \right] \\ &- \left[ \sum_{i=1}^8 (\Delta\varphi_i)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3} \right] = [\Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_1]^{5/3} - [(\Delta\varphi_0)^{5/3} + (\Delta\varphi_1)^{5/3}] \\ &+ [\Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_2]^{5/3} - [(\Delta\varphi_0)^{5/3} + (\Delta\varphi_2)^{5/3}] + \dots + [\Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_8]^{5/3} \\ &- [(\Delta\varphi_0)^{5/3} + (\Delta\varphi_8)^{5/3}] + [\Delta\varphi_0 + \Delta\Phi]^{5/3} - [(\Delta\varphi_0)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3}]. \quad (11) \end{aligned}$$

In  $\omega_k$  kann man wegen der großen Entfernung der übrigen Ionen alle  $\Delta\varphi_l$  außer  $\Delta\varphi_k$  und  $\Delta\varphi_0$  ganz vernachlässigen<sup>1)</sup> und außerdem die auf drei Glieder reduzierte Summe nach  $\Delta\varphi_0 + \Delta\Phi$  in eine Reihe entwickeln. Wenn man sich auch hier mit dem ersten und zweiten Glied der Entwicklung begnügt, erhält man:

$$\begin{aligned} \left[ \sum_{i=0}^8 \Delta\varphi_i + \Delta\Phi \right]^{5/3} - \left[ \sum_{i=0}^8 (\Delta\varphi_i)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3} \right] &= \frac{5}{3} (\Delta\varphi_k)^{2/3} [\Delta\varphi_0 + \Delta\Phi] \\ &- [(\Delta\varphi_0)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3}] = [\Delta\varphi_k + \Delta\varphi_0]^{5/3} - [(\Delta\varphi_k)^{5/3} + (\Delta\varphi_0)^{5/3}] \\ &+ [\Delta\varphi_k + \Delta\Phi]^{5/3} - [(\Delta\varphi_k)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3}] \quad (k = 1, 2, \dots, 8). \quad (12) \end{aligned}$$

In  $\omega_i$  ( $i = 0, 1, \dots, 8$ ) kann man also die Wechselwirkung der Systeme voneinander unabhängig berechnen.

<sup>1)</sup> Genau genommen müßte man in  $\omega_k$  außer  $\Delta\varphi_k$ ,  $\Delta\varphi_0$  und  $\Delta\Phi$  noch die Elektronenwolken jener Ionen berücksichtigen, deren Entfernung von dem  $k$ -ten Ion  $\delta$  ist. Der besseren Übersicht halber vernachlässigen wir aber diese. Die Mitberücksichtigung dieser Ionen würde an der Beweisführung nichts ändern. Bei der Berechnung der Gitterenergie wurden natürlich auch diese Ionen berücksichtigt.

In den Gebieten außerhalb dieser Kugeln ist, da deren Radien praktisch mit  $r_0$  übereinstimmen

$$\Delta\Phi > \Delta\varphi_i$$

$$(i = 0, 1, \dots, 8).$$

Da in einem Teil dieses Gebietes entweder die Elektronendichte eines Ions überwiegt und man neben diesem die Elektronendichte der anderen Ionen vernachlässigen kann, oder aber alle  $\Delta\varphi$  neben  $\Delta\Phi$  sehr klein sind, kann man außerhalb der Gebiete  $\omega_0, \omega_1, \dots, \omega_8$  näherungsweise auch schreiben

$$\Delta\Phi > \sum_{i=0}^8 \Delta\varphi_i.$$

Hier kann man also ganz analog wie vorhin folgende Umformung vornehmen:

$$\begin{aligned} & \left[ \sum_{i=0}^8 \Delta\varphi_i + \Delta\Phi \right]^{5/3} - \left[ \sum_{i=0}^8 (\Delta\varphi_i)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3} \right] = \frac{5}{3} (\Delta\Phi)^{2/3} \sum_{i=0}^8 \Delta\varphi_i - \sum_{i=0}^8 (\Delta\varphi_i)^{5/3} \\ & = [\Delta\Phi + \Delta\varphi_0]^{5/3} - [(\Delta\Phi)^{5/3} + (\Delta\varphi_0)^{5/3}] + [\Delta\Phi + \Delta\varphi_1]^{5/3} \\ & - [(\Delta\Phi)^{5/3} + (\Delta\varphi_1)^{5/3}] + \dots + [\Delta\Phi + \Delta\varphi_8]^{5/3} - [(\Delta\Phi)^{5/3} + (\Delta\varphi_8)^{5/3}]. \quad (13) \end{aligned}$$

In diesem Raumteil kann man also die Wechselwirkung des Elektronengases mit den einzelnen Ionen als voneinander unabhängig ansehen.

Wir betrachten nun die Änderung der kinetischen Energie der Elektronengase, welche aus der Wechselwirkung des Gases mit dem 0-ten Ion entsteht. In  $\omega_0$  und in dem Raum außerhalb  $\omega_0$ , mit Ausnahme von  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_8$ , hat man für diese Wechselwirkungsenergie nach dem Obigen

$$W_F = \kappa_F \int \frac{d\tau}{4\pi} \{ [\Delta\varphi_0 + \Delta\Phi]^{5/3} - [(\Delta\varphi_0)^{5/3} + (\Delta\Phi)^{5/3}] \}. \quad (14)$$

Dies Integral ist also auf einen ziemlich komplizierten Raumteil zu erstrecken, da aber  $\Delta\varphi_0$  wegen des exponentiellen Abfalls und der großen Gitterkonstante in  $\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_8$  klein ist und  $\Delta\Phi$  im ganzen Raum konstant verläuft, kann man die Integration bei  $W_F$  auch auf diese Gebiete, also praktisch auf den ganzen Raum ausdehnen.

Wir befassen uns nun mit dem Teil der kinetischen Energieänderung der Fermigase, welche aus der gegenseitigen Wechselwirkung zweier Ionen, z. B. des 0-ten und  $k$ -ten Ions, zustande kommt. Wenn wir diese Energieänderung mit  $V_F$  bezeichnen, so wird nach dem Vorigen

$$V_F = \kappa_F \int_{\omega_0 + \omega_k} \frac{d\tau}{4\pi} \{ [\Delta\varphi_0 + \Delta\varphi_k]^{5/3} - [(\Delta\varphi_0)^{5/3} + (\Delta\varphi_k)^{5/3}] \}. \quad (15)$$

Das Integral wird also nur über  $\omega_0$  und  $\omega_k$  erstreckt. Wie aber aus dem Folgenden hervorgeht, macht man nur einen geringen Fehler, wenn man es auf den ganzen Raum ausdehnt. Denn obwohl z. B.  $\Delta \varphi_k$  in  $\omega_0$  klein ist, wird im Mittelpunkte von  $\omega_0$   $\Delta \varphi_0$  wie  $1/r^{3/2}$  unendlich, so daß der Integrand, im Gegensatz zum vorigen Fall, in  $\omega_0$  ein Maximum aufweist. Entsprechendes gilt von  $\omega_k$ . Da in dem für uns wichtigen Gebiet ( $\delta \sim 8,5 a_H$ )  $\omega_0$  und  $\omega_k$  von der Größe des Volumens einer Kugel vom Radius  $\sim 3 a_H$  sind, so ist der größte Teil des über den ganzen Raum genommenen Integrals schon in (15) enthalten. Die Gebiete, welche außerhalb von  $\omega_0$  und  $\omega_k$  liegen, sind in Hinsicht auf das Integral nur von geringer Bedeutung, da dort  $\Delta \varphi_0$  sowie  $\Delta \varphi_k$  klein sind. Man wird also keine große Ungenauigkeit begehen, wenn man bei  $V_F$  die Integration auf den ganzen Raum ausdehnt. Dies wird auch noch dadurch unterstützt, daß die gesamte Energie, welche aus dem Überdecken der Elektronenwolken der Ionen herrührt, nur 8% der gesamten Gitterenergie ausmacht, also kleine Bedeutung hat.

Man erhält also das Resultat, daß man im ganzen Raum die Änderung der kinetischen Energie, welche aus der Wechselwirkung der Ionen mit dem Metallelektronengas und aus der gegenseitigen Wechselwirkung der Ionen entsteht, näherungsweise als voneinander unabhängig betrachten kann. Man erhält nach dem Obigen für die kinetische Energieänderung der Elektronengase, welche aus der Wechselwirkung des 0-ten Ions mit dem Metallelektronengas und den 8 nächsten Nachbarn resultiert:

$$W_F + 8 V_F,$$

wo die Integration sowohl bei  $W_F$  wie bei  $V_F$  auf den ganzen Raum ausgedehnt wird.

Die Mitberücksichtigung der sechs weiteren Nachbarn des Ions ändert natürlich nichts an unseren Ausführungen.

Für die Änderung der Austauschenergie kann man ganz analoge Betrachtungen anstellen und zeigen, daß dieselben Vereinfachungen auch dort näherungsweise durchführbar sind.

Dem ungarischen Kultusministerium bin ich für die Gewährung eines Forschungsstipendiums, der Széchenyi-Gesellschaft für die Unterstützung meiner Arbeit zu großem Dank verpflichtet. Herrn Prof. Dr. R. Ortway danke ich für die dauernde Förderung meiner Arbeit.

*Budapest, Institut für theoretische Physik der Universität, Febr. 1935.*

## Weitere Eigenschaften der Elektronenwellen.

Von **Max Steck** in Stuttgart.

(Eingegangen am 2. März 1935.)

Die experimentell und theoretisch bisher unbekannt gebliebene physikalische Natur der Elektronenwellen (de Broglie-Wellen) wird aus experimentell gesicherten Befunden in einer früheren und in dieser Arbeit theoretisch erfaßt. Es ergeben sich Eigenschaften der Elektronenwellen und supponierter *Lichtquanten*, die die Auffassung der de Broglie-Wellen als eine *hochfrequente elektromagnetische Wellenstrahlung* (nach Art der Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen) nahelegen. Es wird hier insbesondere eine wichtige Formel für das *kontinuierliche Spektrum* der Elektronenwellen gewonnen, die den Zusammenhang und seine theoretische Beherrschung zwischen den de Broglie-Wellen und dem mit ihnen „natürlich verbundenen“ *Lichtquant* der universellen konstanten Wellenlänge  $\lambda_0 = 0,0242 \cdot 10^{-8}$  cm dartut.

### I.

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup>, die sich um die Aufhellung der bisher experimentell und theoretisch unbekannt gebliebenen physikalischen Natur der Elektronenwellen (de Broglie-Wellen) bemüht, habe ich durch theoretische Überlegungen Eigenschaften dieser Wellen aufgezeigt, die es nahelegen, die Elektronenwellen als eine äußerst *kurzwellige elektromagnetische Wellenstrahlung* nach Art der Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen aufzufassen. Die Ergebnisse wurden aus den folgenden experimentell gesicherten Beziehungen (Literaturangaben in der obigen Arbeit) gewonnen. Ausgangspunkt war die de Brogliesche Beziehung

$$h/\lambda = m v, \quad (1)$$

( $m, v$  Masse und lineare mechanische Geschwindigkeit des Elektrons,  $h$  = Plancksche Konstante,  $\lambda$  = Wellenlänge der Elektronenwelle), aus der sich leicht die Massenveränderlichkeit der Elektronen<sup>2)</sup> gemäß der Formel

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \beta^2}} \quad (2)$$

<sup>1)</sup> M. Steck, ZS. f. Phys. **93**, 634, 1935. — <sup>2)</sup> M. Steck, ebenda **93**, 634, 1935. — <sup>3)</sup> Es muß hervorgehoben werden, daß nicht nur  $e/m$ -Bestimmungen an Elektronen, sondern auch die direkte Messung der de Broglie-Wellenlängen (etwa durch Beugungsversuche an geritzten Metallgittern bei hohen Elektronengeschwindigkeiten nach Analogie der für Röntgenstrahlen verwendeten Bragg'schen Methode) die Gültigkeit dieser Beziehung (2) ergeben, wie sie sinngemäß aus (1) in meiner unter <sup>2)</sup> angeführten Arbeit und nach der dort gegebenen einfachen Ableitung folgt. Siehe M. Ponte, Ann. de phys. **13**, 395, 1930.



mit  $\beta = v/c$  ( $c = 3 \cdot 10^{10}$  cm/sec = Lichtgeschwindigkeit im freien Äther) ergibt. Unter Zuhilfenahme der theoretischen Kenntnis der Geschwindigkeit  $u$  der Ausbreitung der Elektronenwelle (*Wellengeschwindigkeit*) als

$$u = c^2/v \quad (3)$$

konnten sämtliche früheren Ergebnisse hergeleitet werden.

Es ergab sich dort insbesondere die Beziehung (14):

$$\beta^2 \cdot \frac{1}{\lambda_l^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} - \frac{1}{\lambda_0^2} \quad (4)$$

mit den Nebenbedingungen (15):

$$\lambda_l v_l = c, \quad v_l = v. \quad (5)$$

Dabei war  $v_l$  die Schwingungszahl desjenigen — der Elektronenwelle zugeordneten — *Lichtquants*, die in ihrem numerischen Wert mit der Schwingungszahl  $v$  der Elektronenwelle übereinstimmte, während  $\lambda_L = h/mc$  und die *universelle konstante Länge*  $\lambda_0 = h/m_0c$  ( $m_0$  = Ruhemasse des Elektrons) die Wellenlängen von *Lichtquanten* waren, deren Massen  $\mu$  bzw.  $\mu_0$  mit der bewegten bzw. Ruhemasse des Elektrons übereinstimmten.  $\lambda_0$  ist dabei die, auch aus der mit der Erfahrung in bester Übereinstimmung befundenen Theorie des erst im kurzwelligen Spektralgebiet merklich werdenden *Compton-Effektes* bekannte konstante Länge

$$\lambda_0 = 0,0242 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 0,0242 \text{ Å}. \quad (6)$$

Aus (4), (5) und in Verbindung mit einer weiteren dort hergeleiteten Eigenschaft der Elektronenwellen [siehe Formel (9)] konnten wir die wichtige Beziehung (16) folgern:

$$\lambda = \frac{1}{\beta} \cdot \lambda_l, \quad (7)$$

wonach die Wellenlänge  $\lambda$  der Elektronenwelle stets gleich der im Verhältnis  $1/\beta$  vergrößerten Wellenlänge  $\lambda_l$  desjenigen *Lichtquants* ist, dessen Schwingungszahl  $v_l$  mit der der Elektronenwelle  $v$  übereinstimmt. (7) kann direkt dazu benutzt werden, die Wellenlängen der Elektronenwellen anwendbarer Voltgeschwindigkeiten experimentell zu messen und tabellarisch zu berechnen (siehe die als Anhang beigefügte Tabelle).

Hieran anknüpfend sollen jetzt weitere Eigenschaften der Elektronenwellen theoretisch abgeleitet werden, die die eingangs erwähnte, mit aller bisherigen experimentellen und für unsere Ableitungen benutzten Kenntnis im Einklang stehende<sup>1)</sup> Auffassung der Elektronenwellen als einer hochfrequenten elektromagnetischen Wellenbewegung nach Art der Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen in hohem Maße zu stützen geeignet sind.

## II.

1. Die de Brogliesche Beziehung (1) kann auch geschrieben werden:

$$\frac{h}{\lambda} = m c \cdot \frac{v}{c} = \frac{h}{\lambda_L} \cdot \beta, \quad (1a)$$

woraus bei Division durch  $h (\neq 0)$  folgt

$$\lambda = \frac{1}{\beta} \lambda_L. \quad (7a)$$

Dies ist die analoge Beziehung zu (7) für dasjenige *Lichtquant*, dessen Masse  $\mu$  mit der bewegten Elektronenmasse übereinstimmt. — Wegen der Gültigkeit der allgemeinen Relationen  $\lambda_l v_l = c$ ,  $\lambda_L v_L = c$  folgt aus (7) und (7a) notwendig:

$$\boxed{\lambda_l = \lambda_L} \quad (8)$$

mit den zu (5) analogen Nebenbedingungen:  $v_l = v_L = v$ .

(8) besagt in Worten:

*Die beiden Lichtquanten, von denen einerseits die Masse, andererseits die Schwingungszahl bezüglich mit der bewegten Elektronenmasse bzw. der Schwingungszahl der Elektronenwelle übereinstimmen, sind identisch.*

Durch diesen Satz gelingt die zahlenmäßige Erfassung des *kontinuierlichen Spektrums der Elektronenwellen*, wie wir im folgenden zeigen wollen. Dies scheint dann in engstem Zusammenhang mit der sogenannten „*Bremsstrahlung*“ der Elektronenwellen zu stehen. Auf Grund der von der klassischen Elektrodynamik entwickelten Vorstellungen ist bei der Bremsung eines Elektrons eine *elektromagnetische Strahlung* zu erwarten. Diese sogenannte Bremsstrahlung ist nach den Angaben des unter Fußnote 1 dieser Seite zitierten neuesten Werkes *bei allen Elektronengeschwindigkeiten auch*

<sup>1)</sup> Über die experimentellen Befunde an Elektronenwellen unterrichtet ausführlich das eben erschienene Buch: J. Hengstenberg u. K. Wolf, „Elektronenstrahlen und ihre Wechselwirkung mit Materie“, Hand- u. Jahrb. d. chem. Phys., Bd. 6, Abschn. I, A, Leipzig 1935.

wirklich beobachtet worden. Wir lesen dort<sup>1)</sup>: „F. L. Mohler und C. Boeckner<sup>2)</sup> fanden ein *kontinuierliches Bremsspektrum* bereits bei Elektronengeschwindigkeiten von 2 bis 20 Volt . . . *Wesentlich größere Bedeutung hat die Bremsstrahlung bei Elektronengeschwindigkeiten von ungefähr 1 kV aufwärts, wo das experimentell bequem zugängliche Gebiet der Röntgenwellenlängen erreicht wird.*“

Gerade auf diese Voltgeschwindigkeiten beziehen sich aber unsere Aussagen und Eigenschaften der Elektronenwellen, die gerade mit Hilfe der in diesem Bereich nicht zu vernachlässigenden Massenveränderlichkeit gewonnen sind.

2. Bei Berücksichtigung des durch (8) gegebenen Zusammenhangs folgt aus der wichtigen Beziehung (4) die folgende:

$$\boxed{\lambda_L = \lambda_0 \sqrt{1 - \beta^2}}, \quad (9)$$

die in Worten folgendermaßen gefaßt werden kann:

*Die Wellenlänge des der Elektronenwelle zugeordneten Lichtquants — dessen Masse oder wegen (8) auch, dessen Schwingungszahl mit der der Elektronenwelle übereinstimmt — ist stets gleich ein und derselben im Verhältnis  $\sqrt{1 - \beta^2}$  verkürzten universellen konstanten, durch (6) gegebenen Lichtwellenlänge  $\lambda_0$  desjenigen Lichtquants, dessen Masse mit der Ruhemasse des Elektrons übereinstimmt<sup>3)</sup>.*

3. Führt man diesen Zusammenhang (9) in (7) oder — was wegen (8) dasselbe ist — in (7a) ein, so ergibt sich die als Zusammenfassung der abgeleiteten Einzeleigenschaften für Elektronenwellen zu betrachtende fundamentale Eigenschaft, die sich in der Formel ausdrückt:

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \frac{1}{\beta} \sqrt{1 - \beta^2}$$

---

<sup>1)</sup> Siehe das in der vorigen Fußnote zitierte Buch, S. 223. — <sup>2)</sup> F. L. Mohler u. C. Boeckner, Bur. Stand. J. Res. **6**, 673, 1931. — <sup>3)</sup> Für die entsprechenden Schwingungszahlen gilt natürlich dann die (9) entsprechende Relation

$$\nu_L = \frac{\nu_0}{\sqrt{1 - \beta^2}}, \quad (9a)$$

wo  $\nu_0 = 1,24 \cdot 10^{20} \text{ sec}^{-1}$  wegen (6) ebenfalls eine universelle Konstante darstellt. — Die Schwingungszahlen der zugeordneten Lichtquanten stehen also formal in derselben Beziehung, wie die bewegte und Ruhemasse des Elektrons.

oder

$$\lambda = \lambda_0 \cdot \sqrt{\frac{1}{\beta^2} - 1} \quad ^1) \quad (10)$$

Der physikalische Sinn von (10) läßt sich so fassen:

Das kontinuierliche Spektrum der Elektronenwellen (de Broglie-Wellen), d. h. die Wellenlänge  $\lambda$  jeder Elektronenwelle, ergibt sich als das durch die lineare mechanische Geschwindigkeit  $v$  des Elektrons vermöge der Formel (10) eindeutig bestimmte Vielfache ein und derselben universellen konstanten Lichtwellenlänge  $\lambda_0 = 0,0242 \cdot 10^{-8}$  cm, die demjenigen Lichtquant zukommt, dessen Masse mit der Ruhemasse des Elektrons übereinstimmt.

Damit ist gezeigt, daß die auch beim Compton-Effekt als integrierender Deutungs- und Erklärungsgrund der Wellennatur und des physikalischen Phänomens auftretende, durch (6) gegebene Lichtwellenlänge  $\lambda_0$  (des Röntgengebiets) auch für die Elektronenwellen als wichtigster theoretischer Baustein (neben der Geschwindigkeit der Elektronen) in Betracht kommt, und in hohem Maße die (schon von de Broglie vermutete) Auffassung der Elektronenwellen als einer hochfrequenten elektromagnetischen Wellenstrahlung der Ausbreitungsgeschwindigkeit  $u$  (Überlichtgeschwindigkeit) zu stützen imstande ist. Die experimentelle Untersuchung der Elektronenwellen, insbesondere die ihrer „Bremsstrahlung“ und deren Spektrum (siehe oben), muß jetzt in der endgültigen Entscheidung der Frage nach der physikalischen Natur der Elektronenwellen Klarheit bringen. Jedenfalls wird man nach unseren theoretischen Ableitungen vermuten dürfen, daß auch bei Elektronenwellen analoge Effekte, wie sie bei Röntgen- und  $\gamma$ -Strahlen bekannt sind, auftreten, worauf auch der Umstand folgerichtig hinzudeuten scheint, daß man zur Erklärung der in den Elektronenbeugungsbildern auftretenden Abweichungen und der sogenannten Kikuchischen Linien analog dem optischen Fall einen „Brechungsindex“ einführen mußte. Dies deutet alles auf eine elektromagnetische Strahlung.

<sup>1)</sup> Da (10) mit Benutzung von (4), in die die Wellengeschwindigkeit  $u = c^2/v$  der Elektronenwellen in der Form  $u^2/c^2 = c^4/v^2c^2 = 1/\beta^2$  eingeht, abgeleitet ist, ist mit (10) auch die folgende Formel äquivalent

$$\lambda = \lambda_0 \sqrt{\frac{u^2}{c^2} - 1}. \quad (10 a)$$

Darin ist auch der Grund dafür zu sehen, weshalb wir (10) nicht direkt aus (1) mit Benutzung von (2) hergeleitet haben, da bei dieser rein formalen Art der Gewinnung von (10) nicht ersichtlich würde, daß der Wellengeschwindigkeit  $u$  der Elektronenwellen in der Endformel tatsächlich Rechnung getragen ist.



(10) kann direkt zur *expliziten zahlenmäßigen Beherrschung der de Broglie-Wellen* herangezogen werden. Die in dieser und der unter Fußnote <sup>1)</sup> S. 489 genannten Arbeit erkannten, die physikalische Natur der Elektronenwellen betreffenden Eigenschaften sind aus der als Anhang beigegebenen Tabelle sämtlich zu ersehen.

### III. Anhang.

Die Tabelle gibt die für Elektronenwellen wichtigen Daten, insbesondere die unter Einbeziehung der Massenveränderlichkeit *berechneten de Broglie-Wellenlängen*, sowie die auf Grund unserer hergeleiteten Eigenschaften entsprechenden Daten der mit den Elektronenwellen „*natürlich verbundenen*“ Lichtquanten.

Elektronenwellen.

$\lambda = h/mv$ cm	$\nu$ sec <sup>-1</sup>	$u = c^2/\nu$ cm/sec	$\beta = v/c$	$v$ cm/sec	$m/m_0$	$m$ g
			0	0	1	$9,03 \cdot 10^{-28}$
$2,40 \cdot 10^{-9}$	$1,25 \cdot 10^{20}$	$30 \cdot 10^{10}$	0,1	$0,3 \cdot 10^{10}$	1,005	9,08
1,18	1,27	15	0,2	0,6	1,020	9,21
1,00	1,278	12,78	0,235	0,705	1,0288	9,295
$7,67 \cdot 10^{-10}$	1,30	10	0,3	0,9	1,048	9,47
5,53	1,35	7,5	0,4	1,2	1,091	9,85
4,18	1,43	6,0	0,5	1,5	1,154	$1,04 \cdot 10^{-27}$
3,21	1,56	5,0	0,6	1,8	1,250	1,13
2,46	1,75	4,3	0,7	2,1	1,400	1,26
1,81	2,07	3,75	0,8	2,4	1,666	1,50
1,29	2,58	3,33	0,90	2,70	2,064	1,86
1,10	2,99	3,29	0,91	2,73	2,41	2,17
1,02	3,19	3,26	0,92	2,76	2,55	2,30
1,00	3,229	3,229	0,9205	2,7615	2,559	2,312
$9,55 \cdot 10^{-11}$	3,23	3,22	0,93	2,79	2,72	2,45
8,74	3,65	3,19	0,94	2,82	2,93	2,65
7,94	3,96	3,15	0,95	2,85	3,20	2,89
7,04	4,43	3,12	0,96	2,88	3,57	3,22
6,05	5,10	3,09	0,97	2,91	4,11	3,71
4,23	7,23	3,06	0,98	2,94	5,80	5,24
3,44	8,80	3,03	0,990	2,970	7,08	6,39
3,26	9,28	3,027	0,991	2,973	7,47	6,74
3,07	9,85	3,024	0,992	2,976	7,91	7,15
2,86	$1,05 \cdot 10^{21}$	3,021	0,993	2,979	8,46	7,64
2,65	1,14	3,018	0,994	2,982	9,14	8,25
2,42	1,24	3,015	0,995	2,985	10,01	9,04
2,16	1,39	3,012	0,996	2,988	11,19	$1,01 \cdot 10^{-26}$
1,87	1,60	3,009	0,997	2,991	12,92	1,16
1,53	1,96	3,006	0,998	2,994	15,82	1,42
1,08	2,78	3,003	0,999	2,997	22,36	2,02
		3,000	1,000	3,000		

Lichtquanten.

	$\lambda_L = c/\nu_L$ cm	$\nu_L$ sec <sup>-1</sup>	$h \cdot \nu_L$ erg	$\mu_L$ g
Röntgen-Strahlen	$1 \mu = 10^{-4}$	$3,00 \cdot 10^{14}$	$1,96 \cdot 10^{-12}$	$2,2 \cdot 10^{-33}$
	$1 \text{ \AA} = 10^{-8}$	$3,00 \cdot 10^{18}$	$1,96 \cdot 10^{-8}$	$2,2 \cdot 10^{-29}$
	$10^{-9}$	$3,00 \cdot 10^{19}$	$1,96 \cdot 10^{-7}$	$2,2 \cdot 10^{-28}$
	$\lambda_0 = 2,42 \cdot 10^{-10}$	$1,24 \cdot 10^{20}$	$8,11 \cdot 10^{-7}$	$9,035 \cdot 10^{-28}$
	2,40	1,25	8,18	9,08
	2,36	1,27	8,30	9,21
	2,30	1,30	8,50	9,47
	2,22	1,35	8,82	9,85
	2,09	1,43	9,35	$1,04 \cdot 10^{-27}$
	1,92	1,56	$1,02 \cdot 10^{-6}$	1,13
	1,71	1,75	1,14	1,26
	1,45	2,07	1,35	1,50
	1,16	2,58	1,68	1,86
	1,003	2,99	1,955	2,172
	1,000	3,00	1,96	2,2
	$9,40 \cdot 10^{-11}$	3,19	2,08	2,30
	9,28	3,23	2,11	2,45
	8,21	3,65	2,38	2,65
	7,57	3,96	2,59	2,89
	6,77	4,43	2,89	3,22
	5,88	5,10	3,33	3,71
	4,15	7,23	4,72	5,24
	3,41	8,80	5,74	6,39
	3,23	9,28	6,07	6,74
	3,04	9,85	6,44	7,15
	2,85	$1,05 \cdot 10^{21}$	6,86	7,64
	2,63	1,14	7,45	8,25
	2,42	1,24	8,11	9,03
$\gamma$ -Strahlen	2,15	1,39	9,09	$1,01 \cdot 10^{-26}$
	1,87	1,60	$1,04 \cdot 10^{-5}$	1,16
	1,53	1,96	1,28	1,42
	1,08	2,78	1,81	2,02
	1,00	3,00	1,96	2,2

## Felder in der Mechanik.

Von **Ulrich Weyer** in Rostock.

Mit 10 Abbildungen. (Eingegangen am 7. März 1935.)

Die Feldertheorie des Elektromagnetismus wird auf die Mechanik übertragen. Die dabei notwendigen Abstraktionen sind nicht schwieriger als bei dem Elektromagnetismus.

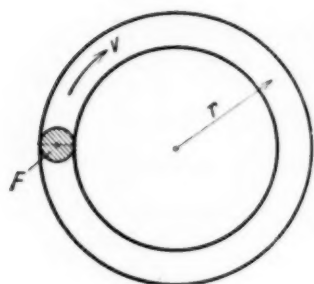


Fig. 1.

Gegeben sei ein mit geringer Geschwindigkeit rotierender Ring (Fig. 1). Er besitzt die Energie:

$$E = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2. \quad (1)$$

Unter  $m$  wollen wir stets die Quantität der Materie verstehen. Die Spannkraft in dem Innern des Ringes sei formal:

$$P = \mathfrak{h} \cdot m v. \quad (2)$$

Dann gilt:

$$\mathfrak{h} = \frac{P}{m v}. \quad (3)$$

Wir erweitern die rechte Seite der Gleichung (1) mit  $\mathfrak{h}$  und dem Volumen  $V$  des Ringes. Dann ist:

$$E = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{m \cdot v}{V} \cdot \frac{v}{\mathfrak{h}} \right) \cdot \mathfrak{h} \cdot V. \quad (4)$$

Wir setzen weiter:

$$b = \frac{m \cdot v}{V} \cdot \frac{v}{\mathfrak{h}}. \quad (5)$$

Die Energiegleichung nimmt dann die Form an:

$$E = \frac{1}{2} \cdot b \cdot \mathfrak{h} \cdot V. \quad (6)$$

$b$  ist eine Funktion von  $\mathfrak{h}$  [vgl. Gleichung (5)]. Wir setzen formal:

$$b = \varsigma \cdot \mathfrak{h}, \quad (7)$$

Damit wird:

$$\varsigma = \frac{m}{V} \cdot \left( \frac{v}{\mathfrak{h}} \right)^2. \quad (8)$$

Da man die Kraft auf die Elektrizitätsmenge  $P/e = \mathfrak{E}$  die „elektrische Feldstärke“ und die Kraft auf den Magnetismus  $P/\overline{m} = \mathfrak{H}$  die „magnetische Feldstärke“ nennt, so wollen wir die Kraft auf die Bewegungsgröße  $\frac{P}{m \cdot v} = \mathfrak{h}$  die „mechanische Feldstärke“ nennen.

Wir berechnen nun für unser einfaches Beispiel (Fig. 1) die durch die Gleichungen (3), (5), (7) eingeführten Größen.

Die Spannkraft in dem rotierenden Ringe beträgt:

$$P = \frac{m}{V} \cdot v^2 \cdot F \quad (\text{Vgl. „Hütte I“, 25. Aufl., S. 681}). \quad (9)$$

Hierbei bedeutet  $F$  den Querschnitt des Ringes.

Damit wird:

$$\left. \begin{aligned} \mathfrak{h} &= \frac{P}{m \cdot v} = \frac{m v^2 F}{V \cdot m v} = \frac{m v^2 F}{2 \pi r F \cdot m v} = \frac{v}{2 \pi r} = \frac{r \cdot \omega}{2 \pi r}, \\ \mathfrak{h} &= \frac{\omega}{2 \pi} = f. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

$\omega$  bedeutet die Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Ringes und  $f$  die sekundliche Drehzahl. Wir erhalten den Satz:

Die mechanische Feldstärke des rotierenden Ringes ist gleich der Anzahl der Umdrehungen je Zeiteinheit, sie ist gleich der „Frequenz“ der Umdrehungen. Das Verhältnis der Geschwindigkeit  $v$  zu dieser Frequenz nennen wir „Wellenlänge“ bei der Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $v$  und setzen:

$$\lambda = \frac{v}{f} = \frac{v}{\mathfrak{h}}, \quad (11)$$

$$\lambda = \frac{r \cdot \omega \cdot 2 \pi}{\omega},$$

$$\lambda = 2 \pi r. \quad (12)$$

Die „Wellenlänge“ des rotierenden Ringes ist gleich seinem Umfang.

Wir berechnen jetzt die Größe  $b$  aus der Gleichung (5):

$$b = \frac{m \cdot v}{V} \cdot \frac{v}{\mathfrak{h}}.$$

Mit Gleichung (11) wird:

$$b = \frac{m v}{V} \cdot \lambda, \quad (13)$$

$$\left. \begin{aligned} b &= \frac{m v}{V} \cdot 2 \pi r = \frac{m v}{2 \pi r F} \cdot 2 \pi r, \\ b &= \frac{m v}{F}. \end{aligned} \right\} \quad (14)$$

Wegen formaler Analogie zum Magnetismus nennen wir diese Größe fortan: „Mechanische Induktion“. Die mechanische Induktion ist beim rotierenden



Ring gleich der Bewegungsgröße, die durch die Flächeneinheit des feststehend gedachten Querschnitts dringt.

Die Größe  $\varsigma$  nach Gleichung (8) beträgt:

$$\varsigma = \frac{m}{V} \cdot \left(\frac{v}{h}\right)^2,$$

und mit Gleichung (11):

$$\left. \begin{aligned} \varsigma &= \frac{m}{V} \cdot \lambda^2, \\ \varsigma &= \frac{m}{V} \cdot (2\pi r)^2, \\ \varsigma &= 4\pi^2 \cdot \frac{m}{V} \cdot r^2. \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Die Massendichte des Ringes nennen wir  $S$ :

$$S = \frac{m}{V}. \quad (16)$$

Dann gilt:

$$\varsigma = 4\pi^2 \cdot S \cdot r^2. \quad (17)$$

$\varsigma$  kennzeichnet eine Ringeigenschaft. Diese ist unabhängig von der Größe der mechanischen Feldstärke. Bei gleicher Feldstärke, d. h. bei gleicher Drehzahl dringt um so mehr bewegte Masse durch den ruhenden Querschnitt, je größer die Massendichte  $S$  ist. Und es dringt um so mehr Bewegungsgröße  $mv$  hindurch, je größer  $r^2$  ist; denn es wächst bei gleicher Drehzahl sowohl  $m$  wie auch  $v$  proportional mit dem Radius. Wir nennen daher  $\varsigma$  die „mechanische Durchlässigkeit“.

Zeichnen wir bei gegebenem Ringe die mechanische Induktion  $b$  als Funktion der mechanischen Feldstärke  $h$ , so erhalten wir eine durch den Nullpunkt gehende gerade Linie mit der Neigung  $\alpha$ , wobei:

$$\operatorname{tg} \alpha = \varsigma = 4\pi^2 S \cdot r^2. \quad (18)$$

Die Fläche unter dieser Linie ist ein Maß für die zu jedem Werte von  $b$  zugehörige Energiedichte im Ringe, wobei wir das Verhältnis der Energie zum Ringvolumen die Energiedichte nennen.

Da wir unter  $m$  die Quantität der Materie verstehen, gelten unsere Formeln zunächst nur für kleine Geschwindigkeiten. Die Funktion  $b$  über  $h$ , die wir soeben ableiteten, ist daher nicht eine Gerade durch den Nullpunkt, sondern eine begrenzte, durch den Nullpunkt gehende Strecke.

Ist die vom Ring umschlossene Fläche klein gegenüber dem Ringquerschnitt  $F$ , so können wir die Geschwindigkeit der einzelnen Teilchen nicht mehr als gleich betrachten. Wir zerlegen uns dann den Ring in viele kleine einzelne Rotationskörper, die wir in Analogie zum Magnetismus

mechanische Induktionslinien oder mechanische Induktionsröhren nennen. Die mechanische Energie des Gesamtringes ergibt sich dann zu:

$$E = \iiint b \, d\mathfrak{h} \, dV. \quad (19)$$

Rotiert der Ring (Fig. 1) bereits mit Lichtgeschwindigkeit und lassen wir nun noch so große Kräfte auf ihn wirken, die die Rotation noch beschleunigen sollen, so, lehrt die Erfahrung, behält die Bewegungsgröße  $m \cdot v = m \cdot c$  doch ihren konstanten Wert. Die Energie, für die wir fordern, daß die Gleichung (19) auch bei großen Geschwindigkeiten gilt, wird dadurch bei konstantem  $V$  eine Funktion von der Feldstärke allein. Da die Energie

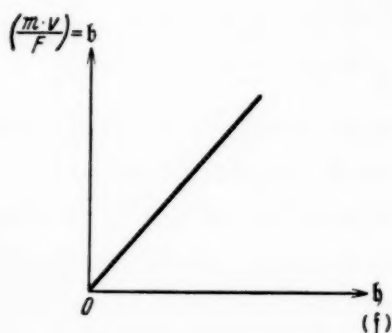


Fig. 2.

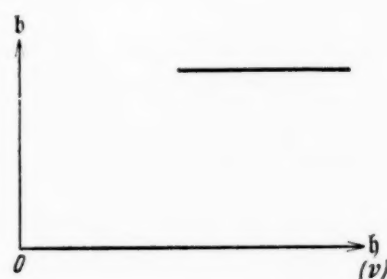


Fig. 3.



Fig. 4.

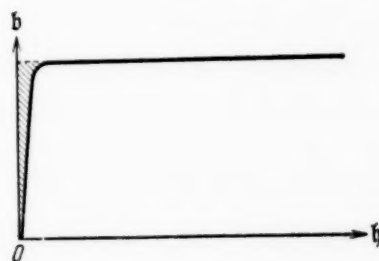


Fig. 5.

weiterhin zunehmen kann, das Volumen aber konstant bleibt, müssen wir der Feldstärke  $\mathfrak{h}$  die Eigenschaft zuschreiben, bei Erreichen der Lichtgeschwindigkeit noch zu wachsen. Wir erklären deshalb die Feldstärke nicht mehr als Drehfrequenz  $f$ , sondern als Feldstärke schlechthin und schreiben statt der Gleichung

$$\lambda = \frac{v}{f} \text{ jetzt formell } \lambda = \frac{c}{v}. \quad (20)$$

Zeichnen wir wiederum die mechanische Induktion  $b$  als Funktion der Feldstärke  $\mathfrak{h}$ , so erhalten wir ein Stück einer geraden Linie, die parallel zur Abszisse verläuft.

Zwischen den Kurven der Fig. 2 und 3 muß es einen Übergang geben. Wir erhalten auf diese Weise Kurven von der Art der Fig. 4 und 5, die

physikalisch gleichbedeutend in verschiedenem Maßstabe dargestellt sind. Es sind Sättigungslinien wie die Linien der magnetischen Induktion. Die Energie wird wiederum als Fläche unter der Linie  $b$  über  $h$  dargestellt. Betrachtet man in Fig. 4 den Anfang als linear ansteigend, so geht die Gleichung (19) über in die Gleichung (1). Vernachlässigen wir in der Fig. 5 die schräg schraffierte Fläche, so geht die Gleichung (19) über in die Gleichung

$$E = b \cdot \nu \cdot V. \quad (21)$$

Die beiden Konstanten  $b$  und  $V$  fassen wir zusammen zu einer einzigen Konstanten  $h$ . Dann gilt:

$$E = h \cdot \nu. \quad (22)$$

Für die Größe  $h$  finden wir aus Gleichung (13)

$$h = m \cdot v \cdot \lambda$$

oder umgeschrieben für  $\lambda$

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}. \quad (23)$$

Die Grenzen der Gültigkeit der Formeln (1) und (22) gehen deutlich aus den Fig. 4 und 5 hervor.

Da die Formeln (22) und (23) formal mit gleichen Formeln in der Strahlungslehre übereinstimmen, so vermuten wir, daß die kinetische Energie eine Beziehung besitzt zur strahlenden Energie. Wir nennen  $\lambda = \frac{c}{\nu}$  die „Wellenlänge der Materiewellen“,  $\nu$  die Strahlungsfrequenz.

Die Größe  $h$  ist dann offenbar ein Grenzwert, der bei Lichtgeschwindigkeit erreicht wird. Seiner Berechnung legen wir die Formel (23) zugrunde. Für  $v = c$  wird

$$h = m \cdot c \cdot \lambda_{\text{Grenzwert}}. \quad (24)$$

Der Grenzwert der Wellenlänge für das Elektron, das wir bisher als kleinsten Materiebaustein kennen, ist unbekannt. Bekannt ist aber der Grenzwert der Protonwellenlänge. Aus der Rydberg-Konstanten  $R$  läßt sich als kürzeste Protonwellenlänge errechnen:

$$\frac{1}{R} = \lambda_{\text{Grenz Proton}} = 0,912 \cdot 10^{-5} \text{ cm.} \quad (25)$$

Wir bringen sie in Zusammenhang mit dem Protondurchmesser und finden:

$$\lambda_{\text{Grenz Proton}} = L_H \cdot (2 \pi \alpha), \quad (26)$$

wobei  $L_H$  = Protondurchmesser und

$$\alpha = 137,3. \quad (27)$$

Als kürzeste Elektronenwelle vermuten wir entsprechend

$$\lambda_{\text{Grenz Elektron}} = L \cdot (2\pi\alpha), \quad (28)$$

wobei

$$L = \text{Elektrondurchmesser} = 2,8 \cdot 10^{-13} \text{ cm} \quad (29)$$

und wiederum  $\alpha = 137,3$ .

Dann wird mit der Elektronmasse

$$M = 0,9 \cdot 10^{-27} \text{ g} \quad (30)$$

die Größe

$$h = M \cdot c \cdot (L \cdot 2\pi\alpha), \quad (31)$$

$$h = 0,9 \cdot 10^{-27} \cdot 3 \cdot 10^{10} \cdot 2,8 \cdot 10^{-13} \cdot 2\pi \cdot 137,3, \quad (32)$$

$$h = 6,5 \cdot 10^{-27} \text{ g cm}^2 \text{ sec}^{-1}.$$

Die Größe  $h$  ist gleich dem Planckschen Wirkungsquantum.

Lassen wir unser Modell Fig. 1 rotieren, so strebt der Ring danach, sich in Bewegungsrichtung zu dehnen, weil die Spannkraft  $P = m \cdot v \cdot \hbar$  auf ihn einwirkt. Außerdem, so lehrt die Erfahrung, strebt der Ring danach, sich quer zu kürzen, seinen Querschnitt zu verringern. Wir führen dieses Streben zurück auf Spannkraft  $P_{\text{quer}}$ , die in einer zu der Richtung von  $v$  senkrechten Ebene liegen und setzen:

$$P_{\text{quer}} = m \cdot v \cdot \hbar_{\text{quer}}, \quad (33)$$

$$\hbar_{\text{quer}} = \frac{P_{\text{quer}}}{m \cdot v}. \quad (34)$$

Wir gewinnen dadurch das Bild der Fig. 6. Wie man sich in Kreisen um den elektrischen Strom magnetische Feldlinien denkt, so denken wir uns in Kreisen um die Richtung der mechanischen Geschwindigkeit mechanische Feldlinien.

Jede Masse besteht aus Atomen, zwischen denen sich der sogenannte Äther befindet. Die Feldstärke  $\hbar_{\text{quer}}$  wirkt durch diesen Äther zwischen den Atomen hindurch in der beschriebenen Art verkürzend. Es besteht kein Grund, anzunehmen, daß nicht auch im Äther außerhalb der ja willkürlich angenommenen Ringoberfläche in Kreisen um den Ringquerschnitt mechanische Feldlinien vorhanden sind. Diesen Feldlinien schreiben wir aus Gründen der Analogie zum Magnetismus einen Richtungssinn zu, ohne vorerst aufzuzeigen, wie sich dieser äußern mag.

Wir bringen in dieses Zirkularfeld des Ringes  $S$  einen zweiten Ring  $E$ , der also nach Fig. 7 mechanisch über den Äther gekoppelt ist. Die Feldlinien  $\hbar_{\text{quer}}$  bewirken, daß Ring  $E$  von Ring  $S$  beeinflusst wird, sich zu kontrahieren, oder anders ausgedrückt, es wirkt eine Anziehungskraft von dem umschlossenen Teil von Ring  $S$  auf den Ring  $E$  ein. Wir behaupten



weiter, daß von dem Ring  $S$  in dem Sinne auf den Ring  $E$  eingewirkt wird, daß er anfängt zu rotieren. Dieser rotierende Ring  $E$  besitzt ebenfalls ein mechanisches Feld  $h_{\text{quer}E}$ , das auf den Ring  $S$  rückwirkt und auf ihn

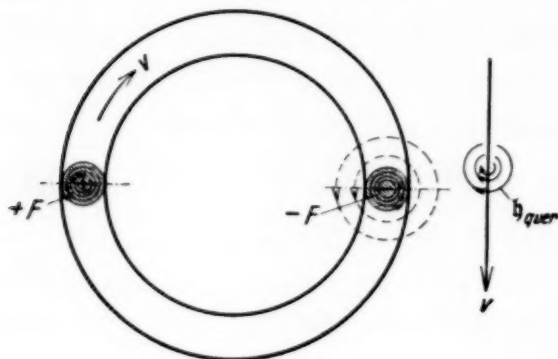


Fig. 6.

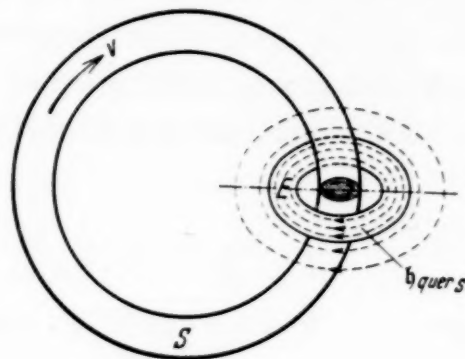


Fig. 7.

eine Kraft ausübt. Die Kraft zwischen den beiden Ringen wird nach Formel (2) den Feldstärken  $h_{\text{quer}}$  und  $m \cdot v$  proportional sein.

$$\left. \begin{aligned} P &= h_{\text{quer}S} \cdot (m \cdot v)_E, \\ P &= h_{\text{quer}E} \cdot (m \cdot v)_S. \end{aligned} \right\} \quad (35)$$

Wir setzen

$$h = \frac{b}{s} = \frac{m v}{s \cdot r^2}, \quad (36)$$

dann wird:

$$P = \frac{(m \cdot v)_S \cdot (m \cdot v)_E}{s \cdot r^2}. \quad (37)$$

Gegeben sei nun ein rotierender Ring, aus dem ein schmales Stück herausgeschnitten ist. Um die Analogie zum Magnetismus weiter zu er-

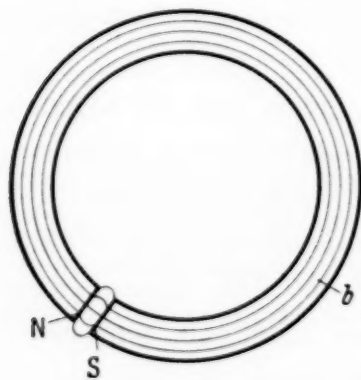


Fig. 8.



Fig. 9.

halten, schreiben wir der Induktion  $b$  die Eigenschaft zu, daß die Summe  $\Sigma b$  über den ganzen Querschnitt  $F$  genommen für das ganze System konstant ist, d. h. wir betrachten das System mit den  $b$  Linien als in sich geschlossen:

$$\int b \, dF = \text{konst.} \quad (38)$$

Dann müssen wir annehmen, daß die Feldstärke  $h$  an den Endflächen  $N$  und  $S$  eine Unstetigkeitsstelle besitzt. Wir betrachten diese Flächen als Ausgangsflächen für neue Feldlinien  $h_N$ , die sich mit den für geschlossenen Ring geltenden Feldlinien  $h_1$  vereinen. Als resultierende Felder ergeben sich:

$$\left. \begin{aligned} h_{\text{res. innen}} &= h_1 - h_N, \\ h_{\text{res. außen}} &= h_1 + h_N. \end{aligned} \right\} \quad (39)$$

Außen herrsche die Durchlässigkeit  $\varsigma_a$  und innen die Durchlässigkeit  $\varsigma_i$ . Dann gilt:

$$\left. \begin{aligned} h_{\text{res. innen}} &= \frac{b_i}{\varsigma_i} = h_1 - h_N, \\ h_{\text{res. außen}} &= \frac{b_a}{\varsigma_a} = h_1 + h_N, \\ h_1 &= \frac{b_i}{\varsigma_i} + h_N = \frac{b_a}{\varsigma_a} - h_N. \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

$$h_N = \frac{1}{2} \left( \frac{b_a}{\varsigma_a} - \frac{b_i}{\varsigma_i} \right). \quad (41)$$

An der Trennfläche zwischen innen und außen ist  $b_a = b_i$  also

$$h_N = \frac{1}{2} b \cdot \left( \frac{1}{\varsigma_a} - \frac{1}{\varsigma_i} \right). \quad (42)$$

$h$  erleidet somit an der Frontfläche des Ringteiles einen Sprung von

$$h_{\text{res. innen}} - h_{\text{res. außen}} = -2 h_N = b \cdot \left( \frac{1}{\varsigma_i} - \frac{1}{\varsigma_a} \right). \quad (43)$$

Deuten wir wiederum  $h$  als Frequenz einer Materiewelle, so müssen wir folgern: Durch den Spalt wird die Wellenlänge des Ringteiles geändert.

Wir lassen nun den Spalt zunehmen, bis von dem Ring nur noch eine bewegte Kugel übrigbleibt. Die Wellenlänge dieser Kugel muß dann größer sein als der Kugeldurchmesser und kann nicht gleich groß sein [vgl. (28)].

Lassen wir ebenso das gekoppelte System der Fig. 7 zu zwei Kugeln zusammenschrumpfen, und deuten diese als Weltkörper, z. B. als Sonne und Erde, so scheint uns die frühere Behauptung bestätigt, daß die um die Sonne in Kreisen angeordneten Feldlinien eine Richtung besitzen, die alle Planeten in demselben Sinne um die Sonne rotieren lassen und die Gleichung (37) sei als „Allgemeine Gravitationsgleichung“ bezeichnet. Sie widerspricht nicht der Erfahrung.

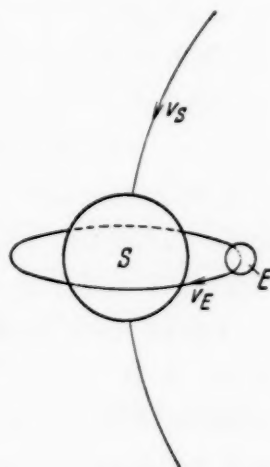


Fig. 10.

(Mitteilung aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

## **Einfluß von Faserstruktur und Magnetfeldabkühlung auf den Magnetisierungsverlauf.**

Von **O. Dahl** und **Fr. Pawlek** in Berlin-Reinickendorf.

Mit 17 Abbildungen. (Eingegangen am 21. Februar 1935.)

Beeinflussung des Magnetisierungsverlaufs der Eisen-Nickel-Legierungen durch Fasertextur. — Einfluß der von Bozorth, Dillinger und Kelsall angegebenen Abkühlung im Magnetfeld auf gefaserte und quasi-isotrope Proben. — Einfluß der Magnetfeldabkühlung auf eisenreiche Legierungen. — Erörterung der in ihren Einzelheiten wiedergegebenen Versuchsergebnisse.

### *I. Einleitung.*

Unter bestimmten Walz- und Glühbedingungen gelingt es bekanntlich, dem polykristallinen Werkstoff eine ausgeprägte Fasertextur (Rekristallisationstextur) zu geben. Da die magnetischen Eigenschaften sehr stark von der Kristallrichtung abhängig sind, muß sich für derartig vorbehandelte Bleche ein starker Unterschied in dem Verhalten gegenüber einem normal hergestellten Blech mit ungeordneter Kristallitenlage ergeben<sup>1)</sup>. Der Zweck der nachfolgenden Untersuchungen war, die Größe dieses Unterschiedes bei den Eisen-Nickel-Legierungen von 40 bis 90% Ni festzustellen und seine Bedeutung für die technische Verwendung zu prüfen. Während der Ausführung der Untersuchungen wurde von Bozorth, Dillinger und Kelsall<sup>2)</sup> in kurzen Mitteilungen über die Beeinflussung der magnetischen Eigenschaften durch Anlegen eines Magnetfeldes während der Abkühlung von hohen Temperaturen berichtet. Es lag nahe, den Einfluß des von ihnen verwendeten Verfahrens auf die Proben mit verschiedener Textur zu untersuchen. Die Werkstoffauswahl wurde für diese Versuche durch Eisen und einige eisenreiche Legierungen ergänzt. Es ist klar, daß diese Versuche größtenteils nur eine Wiederholung der Versuche der genannten Verfasser bedeuten und nur eine Bestätigung ihrer Ergebnisse geben können. Da Bozorth und seine Mitarbeiter aber ihre Versuchsergebnisse nur auszugsweise, z. B. ohne Wiedergabe der aufgenommenen Magnetisierungskurven, veröffentlicht haben, andererseits ihr Befund aber theoretisch und praktisch von größtem Interesse ist, schien die Mitteilung auch dieser Versuchsergebnisse berechtigt.

<sup>1)</sup> O. Dahl u. J. Pfaffenberger, ZS. f. Phys. **71**, 93, 1931. — <sup>2)</sup> R. M. Bozorth, J. F. Dillinger u. G. A. Kelsall, Phys. Rev. **45**, 742, 1934; R. M. Bozorth, ebenda **46**, 232, 1934; G. A. Kelsall, Physics **5**, 169, 1934.

## II. Verwendete Legierungen, Behandlung, Meßverfahren.

Zu den Versuchen wurden folgende Werkstoffe herangezogen: die hochpermeablen Eisen-Nickel-Legierungen mit 40, 50, 60, 65, 70, 75, 80 und 90% Ni, die Legierung Perminvar mit 45% Ni, 30% Fe, 25% Co, Armco-Eisen, Si-Fe-Legierungen mit 3 und 6% Si; Ni-Fe-Legierung mit 8% Ni; Co-Fe-Legierung mit 10% Co. Die Herstellung erfolgte in allen Fällen aus technisch reinen Werkstoffen (schwedisches Holzkohleneisen, Mond-Nickel, Silicium nach Goldschmidt, Würfelkobalt) durch Schmelzen im Hochfrequenzofen. Die Gußbarren wurden durch Schmieden und Walzen auf die Blechdicke von 0,3 mm gebracht. Die bei der Verarbeitung notwendigen Zwischenglühungen erfolgten zur Verhütung einer Oxydation stets im Wasserstoffstrom. Die Spezialbehandlung zur Ausbildung einer Faserstruktur wurde bei den reversiblen Eisen-Nickel-Legierungen und Perminvar angewendet. Die Gesamtfeststellungen über die Abhängigkeit der Texturausbildung von dem Walz- und Glühprozeß werden an anderer Stelle beschrieben werden. Hier seien nur kurz die beiden Behandlungen, die zur Ausbildung der verschiedenen Strukturen, einmal der Faserstruktur und andererseits des ungeordneten Gefüges, angewendet wurden, angegeben.

Ungeordnete Kristallitenlage: Heißwalzen der Schmiedestücke zu Blech von 1,5 mm Dicke, Glühen bei 750°, Kaltwalzen auf 0,3 mm = 80% Dickenverminderung, Glühen bei 1100°.

Faserstruktur: Kaltwalzen der Schmiedestücke von 20 mm auf 0,3 mm = 98,5% Dickenverminderung, Glühen bei 1100°.

Die Proben unterscheiden sich also nur in dem Kaltwalzgrad. Für die weiteren Legierungen erübrigt sich eine Angabe der Vorbehandlung, da bei ihnen nur der Einfluß der Abkühlung im Magnetfeld zur Frage steht. Die gemessenen Proben der einzelnen Legierungen entstammten auch hier stets ein und derselben Schmelze, sie waren völlig gleich auf die verwendete Endstärke gebracht und die Schlußglühung und Abkühlung war bis auf die verschiedene Einwirkung des Magnetfeldes völlig gleich. Die beobachteten Änderungen sind somit mit Sicherheit dem Einfluß des Magnetfeldes zuzusprechen.

Die Ausführung der Glühungen bzw. Abkühlung im Magnetfeld war folgende:

1. *Longitudinales Feld.* Über einen Röhrenofen war eine große Magnetspule geschoben. Die Proben — Streifen von 20 mm Breite und 500 mm Länge — wurden auf 1000° unter Wasserstoff erhitzt, 1 Stunde lang bei dieser Temperatur gehalten und dann langsam abgekühlt, so daß die Tem-



peratur um etwa  $100^{\circ}$  pro Stunde sank. Gleichzeitig wurde durch die Magnetspule ein Gleichstrom geschickt. Das Feld fällt in seiner Stärke nach den Enden der Spule stark ab. In der Streifenmitte betrug es unter Berücksichtigung des Entmagnetisierungsfaktors rund 120 O. Bei  $350^{\circ}$  wurde dann der Magnetisierungsstrom abgeschaltet und die Proben im Ofen auf Zimmertemperatur abgekühlt.

2. *Transversales Feld.* Durch bifilare Wicklung des Ofens war die magnetische Einwirkung des Heizstromes ausgeschaltet. Der Röhrenofen wurde so zwischen die 600 mm breiten Schenkel eines U-förmigen Elektromagneten gelegt, daß das Feld senkrecht zur Ofenachse wirkte. Die Blechstreifen wurden längs in den Ofen eingebracht, Walzebene parallel, Walzrichtung senkrecht zur Feldrichtung. Die Feldstärke in der Mitte zwischen beiden Schenkeln, wo sich später die Proben befanden, betrug rund 360 O. Die wahre innere Feldstärke liegt natürlich wegen des hohen Entmagnetisierungsfaktors bedeutend niedriger. Eine eindeutige Magnetisierung in der gewollten Richtung ist aus dem gleichen Grunde nicht zu erreichen, es ist vielmehr anzunehmen, daß in den Randzonen die Streifen unter einer Feldstärke merklich anderer Richtung standen. Bei der quantitativen Auswertung des Kurvenverlaufes, wie er für die im Quersfeld abgekühlten Proben erhalten wurde, ist dieser Umstand, was hier nicht geschehen ist, unter Umständen mit in Rechnung zu setzen. Die thermischen Bedingungen waren dieselben wie in dem oben beschriebenen Versuche.

Die Messung der Proben erfolgte mit dem an anderer Stelle beschriebenen Streifenmeßgerät<sup>1)</sup>. Die benutzten Streifen waren stets in Walzrichtung aus den Blechen bzw. Bändern entnommen. Die exakte Bestimmung der Anfangspermeabilität durch Verfolgung der Magnetisierungskurve bis zu genügend geringen Feldstärken war bei den extrem weichen Legierungen nicht möglich. Die Extrapolation aus den Werten bei den mit genügender Sicherheit gemessenen Feldstärken ist mit einer beträchtlichen Unsicherheit behaftet, da eine eventuelle Richtungsänderung im Anfangsgebiete nicht berücksichtigt wird. Die extrapolierten Werte stellen daher nur Minimalwerte dar. Es sind aus diesem Grunde in der Tabelle neben den  $\mu_0$ -Werten die Permeabilitätswerte für 0,03 O, die als völlig sicher anzusehen sind, angegeben.

Die Messungen sind in ihren Einzelheiten durch Wiedergabe der aufgenommenen Neukurven in den Fig. 2 bis 17 dargestellt. Die mit *a* bezeichneten dick gezeichneten Kurven beziehen sich auf die Proben mit

<sup>1)</sup> P. C. Herrmann, ZS. f. techn. Phys. **13**, 541, 1932; J. Pfaffenberger, Arch. f. Eisenhüttenw. **7**, 117, 1933.

Faserstruktur; die mit  $b$  bezeichneten dünn gezeichneten Kurven auf quasi-isotrope Proben. Der Index 1, z. B.  $a_1$ , gilt für langsame Abkühlung ohne Magnetfeld, 2 langsame Abkühlung im Längsfeld, 3 im Quersfeld, schließlich gibt 4 bei den Legierungen mit 65 bis 80 % Ni die schnelle Luftabkühlung von  $700^\circ =$  Permalloybehandlung an. Eine Übersicht über die hauptsächlich interessierenden Kenngrößen gibt ergänzend Tabelle 1. Für sämtliche Proben der Eisen-Nickel-Reihe wurde die erzielte Faserstruktur durch Röntgenaufnahmen kontrolliert. Die Streifen wurden auf etwa 0,07 mm Dicke abgebeizt und dann senkrecht zur Blechebene mit Molybdänstrahlung durchleuchtet. Die Belichtungsdaten waren: 40 kV<sub>s</sub>, 20 mA, 4 Stunden; der Abstand Probe—Film betrug 50 mm.

### III. Versuchsergebnisse und ihre Erörterung.

a) *Faserstruktur der Nickel-Eisen-Legierungen.* Alle Proben mit 80 % Reckgrad ergaben nach dem Glühen ein quasiisotropes Bild. Das Ziel, bei allen Eisen-Nickel-Legierungen durch den Reckgrad von 98,5 % die gleiche einfache Rekristallisationstextur mit (100) als Walzebene und [010] als Faserrichtung, entsprechend den bereits für Nickel<sup>1)</sup> und die 40 %ige Legierung<sup>2)</sup> gemachten Angaben, zu erhalten, wurde nicht erreicht. Im ganzen wurden drei verschiedene Typen von Rekristallisationstexturen beobachtet. Nur die Legierungen mit 40, 50 und 90 % Ni zeigen eine scharfe Ausprägung der Würfellage; bei den Legierungen mit 60 bis 80 % Ni findet sich neben ihr noch eine andere Lage; diese hat als Faserrichtung ebenso wie die Walzebene noch die [112]-Richtung, doch ist (110) nicht mehr parallel zur Blechebene, wie sie es bei der ursprünglichen Walztextur war. Es scheint so, als ob die Kristalle bei ihrer Umlagerung von der [112]-Lage in die [100]-Lage steckengeblieben wären. Welche der beiden Texturen überwiegt, läßt sich nur schwer beurteilen. Ein gänzlich anderes Verhalten zeigt das Perminvar. Die Rekristallisationstextur ist nicht sehr scharf ausgeprägt und mit keiner der bekannten Texturen zu identifizieren.

Die Gründe für dieses verschiedene Verhalten der einzelnen Legierungen können mehrere sein. Es ist möglich, daß durch höheren Reckgrad oder durch Glühen bei höheren Temperaturen die genaue Einstellung einer Würfeltextur erzwungen werden kann. Auf diese Möglichkeit wurde verzichtet, um die Einheitlichkeit der Vorbehandlung zu wahren. Ein anderer Grund kann in der Beeinflussung der Rekristallisation durch Verunreini-

<sup>1)</sup> F. v. Göler u. G. Sachs, ZS. f. Phys. **56**, 485, 1929. — <sup>2)</sup> O. Dahl u. J. Pfaffenberger, Metallwirtsch. **14**, 25, 1935.

Tabelle 1.

Material	Struktur	Behandlung	$\mu_0$	$\mu$ bei 0,03 Ø	$\mu_{\max}$	$H_c$	$Br = \frac{J_r}{J_s}$
40 % Ni 60 % Fe	regellose Verteilung	ohne Feld	2 600	2 950	13 400	0,23	0,35
		long. " <sup>1)</sup>	3 000	3 400	18 350	0,20	0,42
		trans. " <sup>1)</sup>	2 000	2 500	9 200	0,22	0,25
	Faser- struktur	ohne Feld	1 900	2 000	12 100	0,28	0,29
		long. "	2 400	2 600	16 450	0,22	0,44
		trans. "	1 500	1 800	8 200	0,19	0,21
50 % Ni 50 % Fe	regellose Verteilung	ohne Feld	3 400	4 500	36 400	0,12	0,63
		long. "	4 000	4 600	46 500	0,11	0,68
		trans. "	3 000	3 300	21 200	0,11	0,34
	Faser- struktur	ohne Feld	2 400	2 700	47 500	0,17	0,77
		long. "	2 000	2 600	70 000	0,09	0,73
		trans. "	2 500	2 500	20 900	0,15	0,40
60 % Ni 40 % Fe	regellose Verteilung	ohne Feld	2 100	2 100	7 600	0,34	0,40
		long. "	(1 500)	3 000	98 000	0,06	0,60
		trans. "	1 300	1 600	19 600	0,09	0,35
	Faser- struktur	ohne Feld	1 850	1 900	8 200	0,34	0,42
		long. "	(2 000)	3 200	74 000	0,07	0,49
		trans. "	1 400	1 500	14 500	0,20	0,35
65 % Ni 35 % Fe	regellose Verteilung	ohne Feld	1 750	1 750	8 700	0,32	0,27
		long. "	(2 000)	5 000	118 000	0,04	0,50
		trans. "	1 500	1 700	21 700	0,12	0,43
		Permalloy-Glühung <sup>2)</sup>	5 600	5 800	27 800	0,13	0,47
	Faser- struktur	ohne Feld	1 750	1 750	7 350	0,40	0,29
		long. "	(4 000)	35 000	111 000	0,04	0,43
70 % Ni 30 % Fe	regellose Verteilung	trans. "	1 600	1 650	12 000	0,20	0,40
		Permalloy-Glühung	(2 000)	2 500	41 500	0,07	0,51
		ohne Feld	2 050	2 100	7 450	0,21	0,17
		long. "	(15 000)	91 000	160 000	0,03	0,40
	Faser- struktur	trans. "	2 000	3 300	15 000	0,10	0,26
		Permalloy-Glühung	(6 000)	12 500	45 000	0,06	0,41
75 % Ni 25 % Fe	regellose Verteilung	ohne Feld	2 150	2 200	7 400	0,22	0,20
		long. "	(7 000)	62 000	154 000	0,03	0,40
		trans. "	2 500	3 600	19 600	0,09	0,25
		Permalloy-Glühung	(7 000)	11 200	40 000	0,07	0,41
	Faser- struktur	ohne Feld	2 150	2 200	8 100	0,24	0,23
		long. "	(9 500)	25 000	96 000	0,04	0,60
trans. "		2 300	2 500	16 200	0,10	0,20	
Permalloy-Glühung		(8 500)	12 500	50 000	0,06	0,46	
	Faser- struktur	ohne Feld	2 300	2 350	8 200	0,30	0,37
		long. "	(5 000)	7 600	56 000	0,08	0,60
		trans. "	2 000	2 200	21 200	0,12	0,46
		Permalloy-Glühung	(7 500)	9 500	50 000	0,07	0,45

<sup>1)</sup> long. Feld = longitudinales Feld, trans. Feld = transversales Feld. —<sup>2)</sup> Permalloy-Glühung = luftgekühlt von 700° ab.

Material	Struktur	Behandlung	$\mu_0$	$\mu$ bei 0,03 Ø	$\mu_{\max}$	$H_c$	$Br = \frac{J_r}{J_s}$
80 % Ni 20 % Fe	regellose Verteilung	ohne Feld	3000	3 100	14 300	0,22	0,54
		long. "	(3500)	9 000	82 000	0,05	0,58
		trans. "	2000	2 200	6 000	0,17	0,14
		Permalloy-Glühung	(8500)	37 000	94 000	0,03	0,52
	Faser- struktur	ohne Feld	2900	2 950	13 200	0,21	0,58
		long. "	(2500)	3 800	59 000	0,07	0,68
		trans. "	2500	3 500	11 100	0,10	0,16
		Permalloy-Glühung	(4500)	8 000	62 000	0,04	0,40
90 % Ni 10 % Fe	regellose Verteilung	ohne Feld	1100	1 150	11 100	0,27	0,61
		long. "	2050	2 150	10 700	0,22	0,55
		trans. "	940	1 030	2 900	0,35	0,21
	Faser- struktur	ohne Feld	1900	2 000	7 800	0,38	0,55
		long. "	2150	2 400	11 300	0,26	0,58
		trans. "	1500	1 550	4 500	0,35	0,32
45 % Ni 30 % Fe 25 % Co Perminvar	regellose Verteilung	ohne Feld	600	600	2 800	0,70	0,10
		long. "	(5000)	40 000	160 000	0,05	0,42
		trans. "	450	530	6 000	0,46	0,30
	Faser- struktur	ohne Feld	600	600	2 900	0,90	0,20
		long. "	(4000)	40 000	173 000	0,02	0,20
		trans. "	450	530	1 500	0,62	0,07
Armco- Eisen	regellose Verteilung	ohne Feld	520	615	8 750	0,69	0,71
		long. "	560	640	10 300	0,69	0,73
		trans. "	570	630	3 100	1,28	0,41
97 % Fe 3 % Si	regellose Verteilung	ohne Feld	1150	1 200	9 400	0,51	0,63
		long. "	1750	1 800	15 400	0,41	0,75
		trans. "	600	750	7 800	0,52	0,56
94 % Fe 6 % Si	regellose Verteilung	ohne Feld	900	1 050	6 900	0,45	0,39
		long. "	1500	1 650	12 500	0,31	0,50
		trans. "					
92 % Fe 8 % Ni	regellose Verteilung	ohne Feld	160	160	550	6,50	0,31
		long. "	155	160	485	6,40	0,28
		trans. "	140	140	450	7,6	0,30
90 % Fe 10 % Co	regellose Verteilung	ohne Feld	310	310	1 500	3,60	0,51
		long. "	360	365	2 000	2,85	0,57
		trans. "	230	230	1 170	4,5	0,52

gungen liegen. Der Mangengehalt der Proben (etwa 1%) scheint dabei aber eine untergeordnete Rolle zu spielen, wie zumindest für die Legierung 40% Ni/60% Fe bewiesen wurde. Und schließlich kann es sich auch um ein spezifisches Verhalten der betreffenden Legierung handeln. Dies ist beim Perminvar vielleicht der Fall. Weitere Feststellungen hierüber werden folgen.



b) *Magnetische Ergebnisse.* 1. *Allgemeines.* Der technische Magnetisierungsvorgang, die Einordnung der spontanen Magnetisierungen der Einzelbezirke in die Feldrichtung, vollzieht sich nach den heutigen Anschauungen durch drei Arten von Vorgängen (Fig. 1). Auf dem Teil I der Magnetisierungskurve bewirkt das angelegte Feld durch reversible Wandverschiebungen ein Anwachsen der günstig zur Feldrichtung orientierten Bezirke auf Kosten der weniger günstig gerichteten Bezirke. Der steile Anstieg in Teil II erfolgt durch irreversible Wandverschiebungen (Umkloppungen) über ganze Einzelbezirke bzw. Gruppen von Einzelbezirken. Schließlich

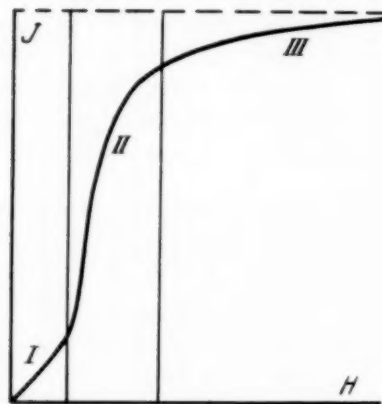


Fig. 1. Die drei Abschnitte der Magnetisierungskurve (nach R. Becker, Leipziger Vorträge 1933).

- I. Reversible Wandverschiebungen.
- II. Irreversible Wandverschiebungen.
- III. Reversible Drehprozesse.

in Teil III erfolgt sodann reversibel die völlige Eindrehung dieser Magnetisierungen in die Feldrichtung. Von diesen Vorgängen sind nur die an dritter Stelle erwähnten Drehprozesse, die die langsame Annäherung der Magnetisierung an die Sättigung bewirken, rechnerisch durch Kristallenergie und Magnetostraktion voll erfaßt. Für die an erster Stelle genannten reversiblen Wandverschiebungen, die für die Größe der bei kleinen Feldstärken auftretenden Magnetisierung, insbesondere der Anfangspermeabilität, maßgeblich sind, hat man in Verbindung mit den in jedem Realkristall anzunehmenden Spannungszuständen eine anschauliche Modellvorstellung entwickeln können. Die Anfangspermeabilität ist demnach um so größer, je kleiner die Amplitude dieser Verspannungen  $\sigma$  und die Magnetostraktion  $\lambda$  ist, da durch das äußere Feld die bei der Umrichtung der Magnetisierung auftretende Magnetostraktion gegen diese inneren Spannungen erfolgen muß.

$$\mu_0 = \frac{8}{9} \pi \frac{I_s^2}{\lambda \sigma_i}$$

( $I_s$  = Sättigungsmagnetisierung,  $\sigma_i$  = mittlere Eigenspannungen). Die für diese Vorstellung notwendige Annahme von inneren Spannungen kann zwanglos durch Kristallbaufehler und insbesondere bei technischen Werkstoffen durch Einlagerung von Fremdstoffen oder Ausscheidungen begründet werden. Für die bei hochpermeablen, also weichen reinen Werkstoffen beobachteten Permeabilitäten kann die erforderliche Spannungshöhe darüber hinaus als ursächlich mit dem ferromagnetischen Zustand ver-

knüpft angesehen werden: Die bei der spontanen Magnetisierung unterhalb des Curie-Punktes in den Einzelbezirken auftretende Magnetostraktion bewirkt eine von Einzelbezirk zu Einzelbezirk wechselnde elastische Verzerrung, wobei die Größe der auftretenden Spannung durch Magnetostraktion  $(\lambda) \times$  Elastizitätsmodul  $(E)$  gegeben ist. Voraussetzung für diese Spannungsgröße ist allerdings, daß der Curie-Punkt so niedrig bzw. die Abkühlung so schnell ist, daß diese magnetostriktive Längenänderung nur elastisch aufgenommen wird. Umgekehrt werden die so berechneten Spannungen gemäß obigem Ausdruck die naturgegebene Begrenzung für die Permeabilität bedeuten. Diese Berechnungen sind für die Eisen-Nickel-Reihe von Kersten<sup>1)</sup> durchgeführt worden und haben nicht nur qualitativ den Verlauf der Anfangspermeabilität über dem Nickelgehalt bestätigt, sondern haben bemerkenswerterweise weitgehende quantitative Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Werten erzielen lassen. — Ausschließlich qualitativer Natur sind die Vorstellungen über die im mittleren Teil der Magnetisierungskurve stattfindenden irreversiblen Vorgänge und die mit ihrem stärkeren Einsetzen im ursächlichen Zusammenhang stehende Koerzitivkraft. Die Magnetisierung der Einzelbezirke springt hier durch Umklappungen (Barkhausen-Sprünge) um 180 oder 90° in die energetisch gleichwertigen Vorzugslagen um, die der Feldrichtung benachbart sind. Aus diesen Lagen beginnt dann der mit starkem Energieaufwand verbundene Eindrehprozeß in die Feldrichtung. Die Höhe der durch diese Umklappungen innerhalb eines engen Feldstärkenbereiches erhaltenen Magnetisierung (Knie der Kurve) ergibt sich bei einem Werkstoff mit regelloser Kristallitenanordnung zu etwa 0,6  $I_s$  aus dem mittleren Winkel der Vorzugslagen zur Feldrichtung von 45° mit abgerundeter Ausprägung. Beim Einkristall mit Vorzugsrichtung parallel zur Feldrichtung oder bei entsprechender Faserstruktur muß diese Magnetisierung höher als bei regelloser Verteilung und zwar bis zur Sättigung bzw. entsprechend der bestehenden Fehlordnung bis dicht an diese heranzuführen. Bei ungünstiger Fasertextur wird der Steilanstieg bei niedrigeren Werten als für die regellose Verteilung beendet sein und in den langsamen Anstieg des Drehprozeßgebietes übergehen. Für die Höhe der Koerzitivkraft sind wieder die inneren Verspannungen ihrer Größe und ihrer Verteilung nach als verantwortlich anzunehmen und zwar in dem Sinne, daß Verspannungen in kleinsten Bereichen und eine gleichsinnige Spannung ohne Einfluß sind. Eine Änderung dieser Verspannungen durch die Fasertextur ist nicht zu erwarten.

<sup>1)</sup> M. Kersten, ZS. f. techn. Phys. **12**, 668, 1931.

Abgesehen von der Anordnung der Kristallite besteht nun nach den genannten amerikanischen Arbeiten noch eine starke Abhängigkeit des Ablaufs der Umlappungen von der Art der Abkühlung in der Nähe des Curie-Punktes. Die zur Deutung gegebenen Anschauungen greifen wiederum auf die durch die spontane Magnetisierung der Einzelbezirke auftretende Magnetostriktion zurück. Liegt der Curie-Punkt bzw. das Temperaturgebiet, in dem sich der Anstieg der Magnetisierung in den Einzelbezirken bis praktisch zur Sättigung vollzieht, so hoch, daß die Elastizitätsgrenze in diesem Temperaturgebiet niedrig ist und infolge Überschreitung der Rekristallisationsgrenze eine Verfestigung nicht auftritt, so wird der Einzelbezirk sich entsprechend der Magnetostriktion plastisch ohne nachbleibende Verfestigungsspannungen verformen. Liegt der Curie-Punkt dagegen unterhalb dieses Temperaturbereiches oder erfolgt die Abkühlung sehr schnell, so wird bei gleicher Lage und Verteilung der magnetisierten Einzelbezirke, die ja durch die Kristallenergie bestimmt sind, jeder Einzelbezirk und damit der ganze Werkstoff durch die Magnetostriktion elastisch verspannt (Elastizitätsmodul  $E \times \lambda$ ). Zwischen beiden Grenzfällen sind natürlich je nach der Lage des Curie-Punktes alle Zwischenstufen möglich. Die von Kersten gegebene Berechnung (siehe oben) würde für den letztgenannten Grenzfall gelten und durchaus nicht die Begrenzung der Anfangspermeabilität geben können. Die Auswirkung dieses verschiedenen Zustandes auf die Magnetisierung durch Umlappprozesse wäre dann folgende: Die Umlappungen in die antiparallele Richtung verlaufen praktisch ohne Energieaufwand, da die neue Lage kristallenergetisch die gleiche ist und die Magnetostriktion in der betreffenden Lage unabhängig von dem Vorzeichen der Magnetisierungsrichtung ist. Die 90°-Umlappungen beanspruchen dagegen Arbeit entsprechend der Magnetostriktion, da in der um 90° versetzten Richtung jetzt bei Zimmertemperatur die Magnetostriktion elastisch erfolgen muß.

Bei den schnell abgekühlten Werkstoffen fällt dieser starke Energieaufwand für die 90°-Umlappungen weg. Die Spannungshöhe ist infolge elastischer Aufnahme der Magnetostriktion vor und nach der 90°-Umlappung gleich, es braucht nur eine Verlagerung zu erfolgen.

Der innere Zustand der langsam abgekühlten Legierungen ist nun durch Anlegen eines Magnetfeldes während der Abkühlung nach den kurzen theoretischen Angaben von Bozorth in dem Sinne verändert zu denken, daß bei längsgerichtetem Feld die energiereichen 90°-Umlappungen beseitigt und durch ein Querfeld ihnen ausschließlich die spätere Magnetisierung übertragen wird. Durch das im Curie-Punkt angelegte Längsfeld — genügend



hohe Lage des Curie-Punktes natürlich vorausgesetzt — wird der Magnetisierungsvektor vom ersten Auftreten der Magnetisierung an in den der Richtung des Feldes benachbarten magnetischen Vorzugslagen festgehalten, entsprechend tritt nur in diesen Richtungen die plastische Magnetostriktion ein. Durch die Entmagnetisierung nach der Abkühlung werden die Magnetisierungen in diesen durch die plastische Verformung festgelegten Richtungen gleichmäßig parallel und antiparallel verteilt. Bei der erneuten Magnetisierung kommen sodann für den Steilanstieg der Magnetisierung auf dem Kurventeil II nur die praktisch ohne Energieverbrauch verlaufenden Umklappungen um  $180^\circ$  in Frage; es ist also ein steilerer Anstieg der Kurven zu erwarten. Die Höhe, bis zu der dieser Anstieg führt, sollte dagegen nach dieser Anschauung gleichbleiben, d. h. der Anteil der Drehprozesse sollte unverändert bleiben.

Durch eine zusätzliche Annahme, die das gegenseitige Verhältnis von Kristallenergie und Magnetostriktion berücksichtigt und zu der man durch die hier erhaltenen Versuchsergebnisse gedrängt wird, erscheint aber auch eine Beeinflussung des Drehprozeßgebietes erklärlich und naheliegend. Ist das Magnetfeld bei der Abkühlung groß genug, so wird die spontane Magnetisierung von ihrem Beginn an sogar in die Feldrichtung selbst gezwungen und in dieser Richtung die von Kristall zu Kristall wechselnde plastische Magnetostriktion bewirkt. Nach Aufheben des äußeren Feldes dreht sich die Magnetisierung in den Einzelkristallen bzw. Einzelbezirken sodann so weit in die magnetische Vorzugsrichtung, bis die auftretende magnetostriktive Spannung der Kristallenergie das Gleichgewicht hält. Die Magnetisierung der Einzelbezirke nimmt also eine Mittelstellung zwischen Feldrichtung und der bevorzugten Kristallrichtung ein, die je nach dem gegenseitigen Verhältnis von Kristallenergie und Magnetostriktion näher zur bevorzugten Kristallrichtung oder zur Feldrichtung liegt. Nach Entmagnetisierung ist diese Magnetisierung gleichmäßig parallel und antiparallel verteilt. Bei der Ummagnetisierung erfolgen wiederum auf dem mittleren Teil der Kurve nur Klappungen um  $180^\circ$ , die aber nun entsprechend diesen Mittelstellungen die Magnetisierung bis nahe zur Sättigung führen können. Schließlich ist auch der anschließende Drehprozeß durch die Magnetostriktion erleichtert.

Für die Abkühlung im Quersfeld ergibt sich das entsprechende Bild. Die  $180^\circ$ -Umklappungen sollten hier ausgeschaltet sein, die Magnetisierung hätte lediglich durch die  $90^\circ$ -Umklappungen und Drehprozesse zu erfolgen. Die in den senkrecht aufeinander stehenden Richtungen vorliegende Energiedifferenz läßt es dabei fraglich erscheinen, ob diese  $90^\circ$ -Umstellungen noch



in jedem Falle als Umklappungen zu bezeichnen sind oder ob sie bei geringer Ausprägung der energetischen Vorzugslage, je nach der Größe und Verteilung der Magnetostriktion in den einzelnen Kristallrichtungen, als Drehprozesse aufgefaßt werden müssen.

Jedenfalls ergibt sich aus den Gesamtüberlegungen: Die Magnetisierung der im Längsfeld abgekühlten Legierungen ist in den irreversiblen Gebieten gegenüber den ohne Magnetfeld abgekühlten Werkstoffen erleichtert. Die Drehprozesse sind zurückgedrängt, im günstigsten Falle können die 180°-Umklappungen bis zur Sättigung führen; bei Quersfeldabkühlung ist die Magnetisierung erschwert; bei schneller Abkühlung wird sich eine mittlere Permeabilität ergeben.

Auf die Betrachtung der Anfangspermeabilität und der Koerzitivkraft ist hier ebenso wie bei den amerikanischen Forschern nicht näher eingegangen worden. Falls die für sie bestimmenden Spannungszustände von Kristallbaufehlern und Ausscheidungen abhängig sind, wird man durch die Anwendung der Magnetfeldabkühlung kaum Änderungen zu erwarten haben; im Falle der Ausscheidungen wäre durch langsame Abkühlung eine Herabsetzung der Permeabilität und Erhöhung der Koerzitivkraft gegenüber dem schnell abgekühlten Zustand zu erwarten. Falls die magnetostriktiven Spannungen maßgebend sind, so wäre Verbesserung durch langsame Abkühlung mit ihrer plastischen Magnetostriktion zu erwarten und schließlich in gewissem Ausmaß eine Änderung durch das Magnetfeld möglich. Die aufgenommenen Versuchsergebnisse schließen sich weitgehend diesen Voraussetzungen an; zum großen Teil entziehen sie sich jedoch der Deutung und seien hier nur mitgeteilt.

2. *Verhalten der Eisen-Nickel-Legierungen.* Bei den Legierungen mit 40 und 50% Ni (Fig. 2 und 3), bei denen die Faserrichtung [100] gut ausgeprägt ist und der magnetischen Vorzugsrichtung entspricht, schaltete die Faserstruktur die Drehprozesse weitgehend aus; der Kurvenanteil der Umklappungen führt bei angenähert konstanter Neigung der Kurve bis zu 90% der Sättigung. Der verbleibende Anteil an Drehprozessen ist zwanglos durch die bestehende Fehlordnung zu erklären. Die Wirkung des Längsfeldes ist sowohl für den quasiisotropen wie für den gefaserten Werkstoff gering. Als Begründung wäre anzuführen: der Curie-Punkt liegt bei beiden schon recht niedrig (370 bzw. 500°); bei der 50%igen Legierung ist die Magnetostriktion in der [100]-Richtung und damit die Energieeinsparung durch Wegfall der 90°-Klappungen gering. Dem steht allerdings entgegen, daß die Herabsetzung der Magnetisierbarkeit durch die Quersfeldglühung recht beträchtlich ist. Bei den Legierungen mit Faserstruktur teilt sich dabei die Kurve in zwei Äste verschieden steilen Anstiegs auf, von denen der

erste wohl den noch verbliebenen  $180^\circ$ -Klappungen, der zweite den  $90^\circ$ -Klappungen zuzuschreiben ist. Die Koerzitivkraft wird durch die verschiedenen Behandlungsverfahren nicht merklich beeinflusst. Bemerkenswerterweise liegt die Anfangspermeabilität bei Faserstruktur stets etwas niedriger als bei regelloser Verteilung. Besonders kraß, und zwar über einen größeren Feldstärkenverlauf des Anfangsgebietes zeigt sich dies bei der Legierung mit 40% Ni. Der Einfluß des Magnetfeldes auf die Anfangspermeabilität ist gering: bei Längsfeld kleine Erhöhung, bei Querfeld

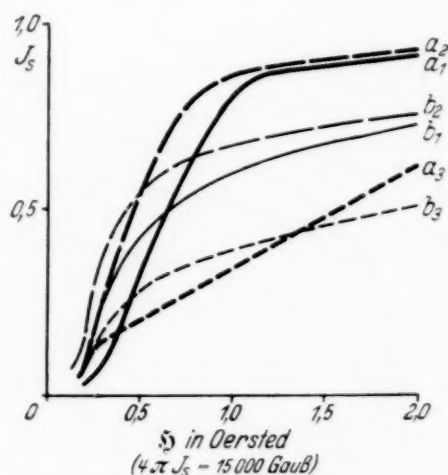


Fig. 2. 40% Ni + 60% Fe.

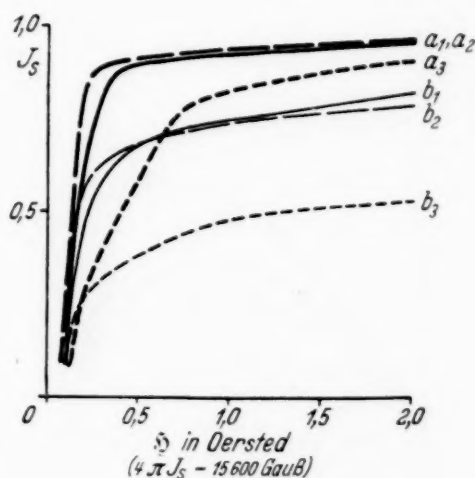


Fig. 3. 50% Ni + 50% Fe.

geringfügige Erniedrigung. Für die praktische Verwendung ist das durch die Faserung mit oder ohne Magnetfeldabkühlung erzielte Verhalten für den Spezialfall wichtig, wo bei geringen Feldstärken praktisch der Sättigungszustand erzielt werden soll, und für alle die Fälle, wo über einen größeren Magnetisierungsbereich gleichmäßige Zunahme der Magnetisierung verlangt wird (Fig. 4).

Entgegengesetzten Einfluß der Faserstruktur haben wir bei der Legierung mit 90% Ni (Fig. 5) zu erwarten. Bei gleich gut ausgeprägter [100]-Textur ist die energetische Vorzugsrichtung die bei etwa 70% Ni von [100] nach [111] übergeht, hier die [111]-Richtung. Sie schließt mit der Feldrichtung [100] einen Winkel von  $55^\circ$  gegenüber einem mittleren Winkel von  $45^\circ$  bei quasiisotroper Anordnung ein, Umklappungen sollten unter diesen Verhältnissen stets nur um  $180^\circ$  erfolgen, der auf die Drehprozesse entfallende Anteil der Magnetisierung sollte vermehrt sein. Dieser letzten Forderung entspricht, wenigstens qualitativ, die gegenseitige Lage der Kurven, und zwar sowohl bei Abkühlung ohne Magnetfeld als auch bei Anlegen eines Längsfeldes. Die schwache Einwirkung des Längsfeldes wäre auch hier wieder zwanglos durch die niedrige Lage des Curie-Punktes zu begründen. Dem steht allerdings auch in diesem Falle die weit stärkere

Wirkung des Querfeldes gegenüber. Die Faserung bedingt dabei eine etwas höhere Lage der Kurve als bei der quasiisotropen Probe. Die Beeinflussung der Anfangspermeabilität und Koerzitivkraft durch Faserung hält sich in der gleichen Größe wie bei den Legierungen mit 40 und 50% Ni.

Zwischen den bisher besprochenen Grenzlegierungen liegen die Legierungsproben mit der oben erwähnten Mischtextur. Bei [111] als Vorzugsrichtung, also für die Legierungen mit 75 und 80% Ni (Fig. 6 und 7) ist, wie bei der Legierung mit 90% erörtert wurde, für [100] als Faserrichtung

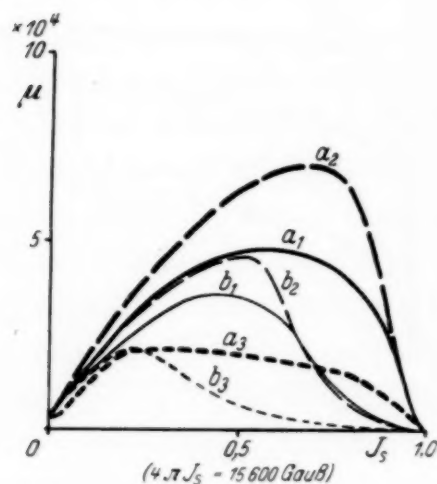


Fig. 4. 50% Ni + 50% Fe.

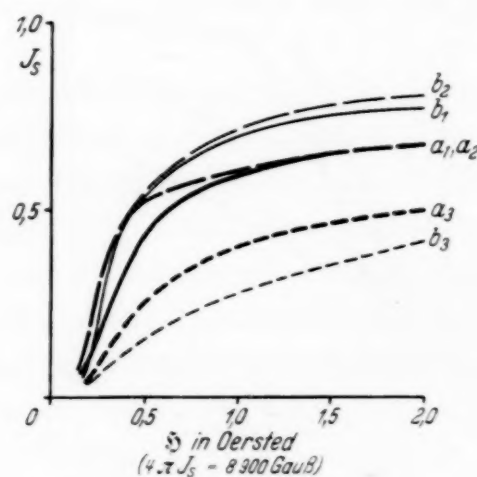


Fig. 5. 90% Ni + 10% Fe.

eine Herabsetzung der Magnetisierbarkeit durch Vermehrung der Drehprozesse, für [112] als Faserrichtung eine Erhöhung zu erwarten, da [112] mit [111] nur einen Winkel von  $20^\circ$  einschließt. Das Verhalten der Probe mit Fasertextur im Vergleich zum quasiisotropen Material ist somit von dem Vorherrschen der einen oder der anderen Faserrichtung abhängig; gegebenenfalls könnten sich die beiden Faserrichtungen in ihrer Wirkung kompensieren. Für den Zustand nach langsamer Abkühlung ohne Magnetfeld erweist sich der Einfluß der Faserstruktur zunächst einmal als gering; eine etwas stärkere Teilnahme von Drehprozessen durch Vorherrschen der [100]-Faserung kann man gegebenenfalls für die 80%ige Legierung angeben. Das Längsfeld richtet in beiden Fällen die Kurve sehr steil auf. Hierbei tritt in weit ausgeprägterem Maße als bei den einfach abgekühlten Proben der Einfluß der Faserung in Erscheinung. Im Sinne eines Vorherrschens der [100]-Faserung, also Vermehrung der Drehprozesse, biegen die Kurven bereits bei weit geringerer Induktion als bei den quasiisotropen Proben von dem Steilanstieg ab. Der Steilanstieg, also Magnetisierung durch Umklappprozesse, führt bei den quasiisotropen Proben bis über 80% der Sättigung. Diese weitgehende Ausschaltung der Drehprozesse scheint

entsprechend den früheren Ausführungen nur dadurch möglich, daß infolge geringer Ausprägung der energetischen Vorzugslage der Magnetostriktion die Hauptrolle für das Festlegen des Magnetisierungsvektors zukommt. Der durch das Längsfeld erzielte Anstieg der Kurve entspricht im unteren Teil, wie auch der Vergleich der Maximalpermeabilitäten zeigt, ungefähr demjenigen, wie er durch schnelle Abkühlung der Proben, die sogenannte Permalloybehandlung, erzielt wird. Der Steilanstieg bei dieser Behandlung endet aber in Übereinstimmung mit der Theorie bei weit niederen Induk-

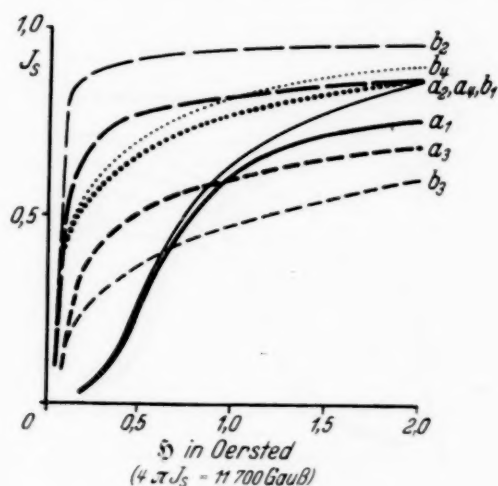


Fig. 6. 75% Ni + 25% Fe.

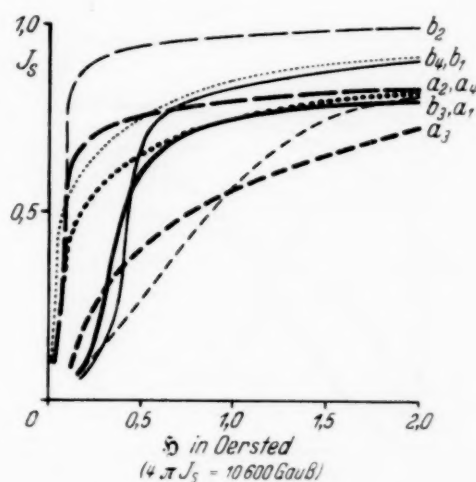


Fig. 7. 80% Ni + 20% Fe.

tionen. Nach Abkühlung im Querfeld ist die Magnetisierbarkeit bei höheren Feldstärken unter die der langsam ohne Magnetfeld gekühlten Proben gesunken; bei niederen Feldstärken bleibt dagegen eine Aufrichtung der Kurven bestehen, der technisch als Perminvarcharakter bezeichnete geradlinige Anstieg bei niederen Feldstärken ist verschwunden. — Die Änderung der Anfangspermeabilität durch die verschiedenen Arten der Abkühlung hält sich bei der 80%igen Legierung in der gleichen Größe wie bei den bisher besprochenen Legierungen; bei der 75%igen Legierung wird starke Erhöhung durch das Längsfeld ungefähr auf die Werte der schnell abgekühlten Proben erzielt. Als neu ist schließlich bei diesen Legierungen eine erhebliche Beeinflussung der Koerzitivkraft, für die in den amerikanischen Veröffentlichungen keine näheren Angaben gemacht wurden, zu vermerken (Tabelle 1). Sie wird durch das Längsfeld auf die Hälfte bis ein Drittel des Wertes bei den langsam abgekühlten Proben herabgesetzt. Sie erhält damit ungefähr die gleiche Herabminderung wie sie durch schnelle Abkühlung bereits bekannt war. Bemerkenswerterweise bleibt diese Herabsetzung im Zusammenhang mit dem bereits erwähnten Verlust des Perminvarcharakters auch bei den im Querfeld gekühlten Proben fast völlig bestehen. Eine Begründung für



dieses Verhalten der Anfangspermeabilität und insbesondere der Koerzitivkraft scheint, wenn man den vor der Magnetisierung im Werkstoff vorliegenden Spannungszustand als maßgeblich und das langsam abgekühlte Material durch plastische Auswirkung der Magnetostraktion als weitgehend entspannt ansieht, nur schwer möglich. Anderenfalls könnte man die Koerzitivkraftänderungen vielleicht in Zusammenhang mit der Verteilungsänderung der Spannungen bringen.

Bei den Legierungen mit 60, 65 und 70% Ni sollte (Fig. 8 bis 10), da [100] als magnetische Vorzugsrichtung angegeben wird und der Winkel

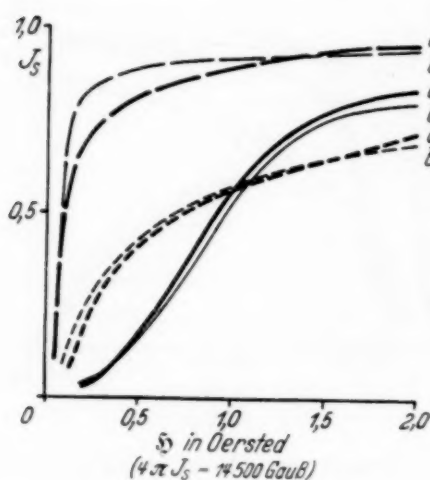


Fig. 8. 60% Ni + 40% Fe.

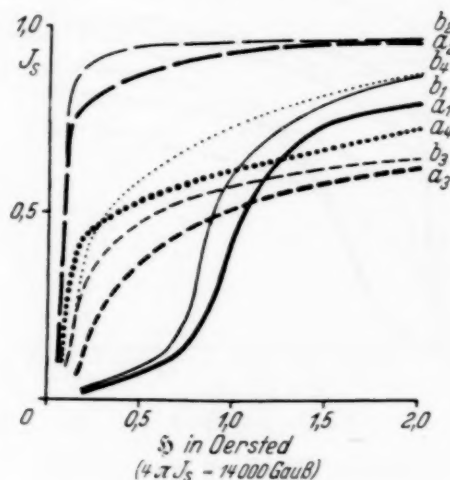


Fig. 9. 65% Ni + 35% Fe.

zwischen [100] und [112]  $35^\circ$  beträgt, auch bei stärkerem Vorherrschen der [112]-Faserung, die gefaserte Probe bessere Magnetisierbarkeit im Sinne der Ausschaltung von Drehprozessen aufweisen als die Proben mit ungeordneter Kristallitenlage. Die Messungen entsprechen nicht diesen Erwartungen. In den meisten Fällen verlaufen die Kurven für beide Proben völlig gleich; in einzelnen Fällen wird etwas schlechteres Verhalten der gefaserten Probe beobachtet. Da diese Unterschiede aber durchweg gering sind, kann man sie vielleicht als im Bereich der nun einmal durch geringe lokale Werkstoffunterschiede bedingten Abweichungen ansehen. Das gleiche Verhalten wäre sodann durch weitgehende energetische Isotropie dieser Legierungen zu erklären, was in dem Übergangsgebiet des Wechsels der Vorzugsrichtung von [100] zu [111] nicht unwahrscheinlich ist. Die Lage der Magnetisierung der Einzelbezirke wäre dann praktisch nur durch die Magnetostraktion bestimmt. In Übereinstimmung hiermit steht der durch Längsfeldabkühlung erreichte Steilanstieg, also des Kurventeiles der  $180^\circ$ -Umklappungen bis zu 80 bis 90% der Sättigung. Die Maximalpermeabilitäten erreichen so bis zu 20fach höhere Werte als bei den ohne

Magnetfeld gekühlten Legierungen und übersteigen damit bei weitem die durch Permalloybehandlung erhaltenen Güteziffern. Die Quersfeldabkühlung drückt auch hier wieder die Magnetisierungskurve im oberen Bereich unter die der langsam ohne Magnetfeld gekühlten Probe, im unteren Bereich richtet sie sie hier dagegen unter Beseitigung des Perminvareffektes erheblich auf. Für Anfangspermeabilität und Koerzitivkraft gilt, zumindest qualitativ, das gleiche, was für die Legierung 75/25 gesagt wurde.

Als Extremfall der Einwirkung des Magnetfeldes sei schließlich noch in Fig. 11 die in der Technik unter dem Namen Perminvar bekannte Le-

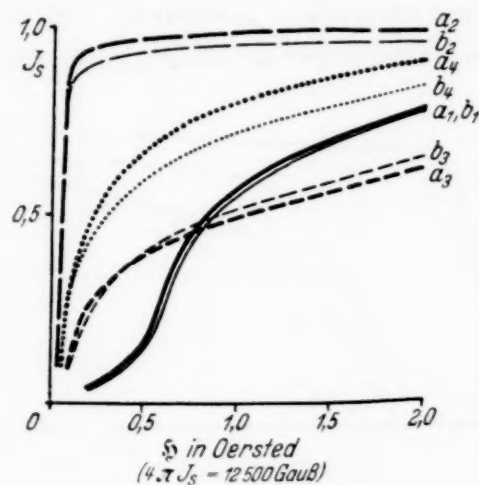


Fig. 10. 70% Ni + 30% Fe.

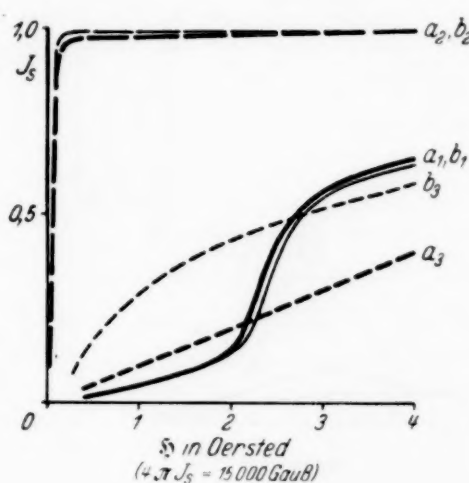


Fig. 11. Perminvar  
45% Ni, 30% Fe, 25% Co.

gierung mit 45% Ni, 30% Co und 25% Fe angeführt. Nach Längsfeldabkühlung führt der Steilanstieg der Magnetisierungskurve zu 95 bis 99% der Sättigung, Drehprozesse sind hier also völlig beseitigt. Die Maximalpermeabilität ist auf den 50- bis 60fachen Wert des ohne Magnetfeld gekühlten Werkstoffes angestiegen. Während bei der Abkühlung ohne, sowie mit Längsfeld ein Einfluß der nicht näher erörterten Fasertextur nicht beobachtet wird, wurde bei Quersfeldabkühlung durch Zusammenwirken von Verformung und Magnetfeld ein speziell für die Technik sehr wertvolles Verhalten erzielt. Der Kurvenverlauf kommt mit seiner großen Konstanz der Permeabilität, wie sie gesondert aus Fig. 12 im Vergleich zu den übrigen Behandlungszuständen zu ersehen ist, und seiner geringen Remanenz von nur 6,5% der Sättigung dem der an anderer Stelle beschriebenen Isoperme<sup>1)</sup> nahe.

Zum Abschluß der Erörterungen über die Versuchsergebnisse an den Eisen-Nickel-Legierungen sei noch eine kurze Bemerkung zu den in Tabelle 1

<sup>1)</sup> O. Dahl u. J. Pfaffenberger, Metallwirtsch. 14, 25, 1935. Dort Angaben über Gesamtliteratur.

aufgeführten Werten der Remanenz und überhaupt des Kurvenverlaufs gemacht. Im weitaus stärkeren Maße noch, als es schon sowieso bei weichen Materialien der Fall ist, ist der jeweilige Magnetisierungszustand im mittleren Teile der Magnetisierungsschleife für die im Magnetfeld abgekühlten Legierungen ein sehr labiler. Geringe Feldänderungen bzw. die Umklappung

eines benachbarten Magnetisierungsbezirkes genügen, um ein Mitreißen zu bewirken. Die Hystereseschleifen (Fig. 13 für eine Längsfeldabkühlung) erhalten dadurch zum Teil ein ganz irreguläres Aussehen, und die Remanenzen sind sicher zu niedrig gemessen.

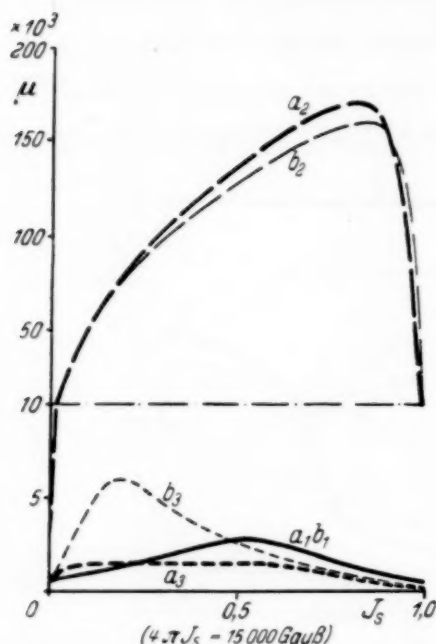


Fig. 12. Perminvar  
45% Ni, 30% Fe, 25% Co.

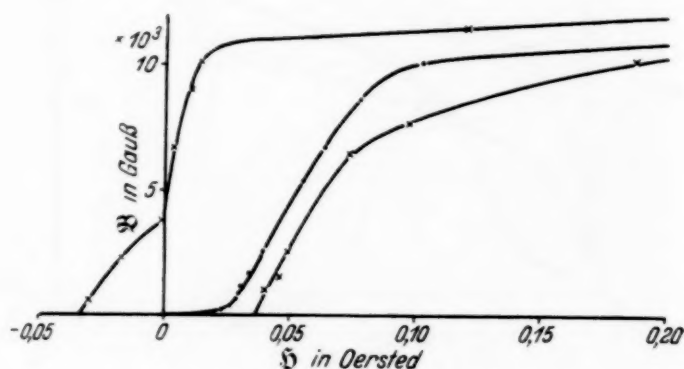


Fig. 13. Hysteresisschleife von  
65% Ni + 35% Fe.

3. *Eisenreiche Legierungen.* Bozorth, Dillinger und Kelsall haben bereits in ihren Mitteilungen angegeben, daß die von ihnen entdeckte Einwirkung der Magnetfeldabkühlung in ihrem starken Ausmaße nur bei den Eisen-Nickel-Legierungen mit 60 bis 85 % Ni besteht. Das Versagen bzw. die geringe Einwirkung bei anderen Legierungen dieser Reihe führen sie auf die niedrige Lage des Curie-Punktes, bei Eisen mit seiner günstigen Höhe des Curie-Punktes auf das komplizierte Verhalten der Magnetostriktion (Villari-Punkt) zurück. Man hätte demnach bei den hier ergänzend untersuchten eisenreichen Legierungen<sup>1)</sup>, von denen die Legierung mit 6 % Si sowie mit 8 % Ni einen einsinnigen Verlauf der Magnetostriktion, die Legierung mit 10 % Co gleichsinnige Magnetostriktion in allen Richtungen<sup>1)</sup> und hohen Curie-Punkt von 800° aufweisen, eine Verstärkung des Effektes ähnlich wie bei den Eisen-Nickel-Legierungen erwarten können. Dies ist nicht der Fall (Fig. 14 bis 17). Bei allen Werkstoffen ist der Einfluß

<sup>1)</sup> Fe—Si: A. Schulze, ZS. f. Phys. **50**, 448, 1928. Fe—Ni: F. Preisach, Ann. d. Phys. **3**, 737, 1929. Fe—Co: K. Honda u. K. Kido, Sc. Rep. Tôhoku Univ. **9**, 221, 1920.

gering, nur beim Armco-Eisen wurde durch das Querfeld im Gegensatz zu den Angaben der genannten Forscher eine bemerkenswerte Änderung des Kurvenverlaufes erhalten. Dieser letzte Fall sei allerdings mit allen Bedenken einer Einzelbeobachtung mitgeteilt. Er weist vielleicht darauf

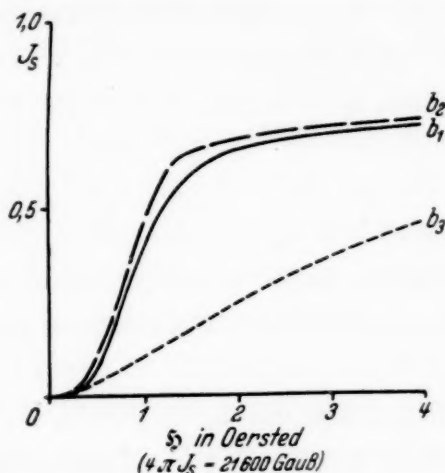


Fig. 14. Armco-Eisen.

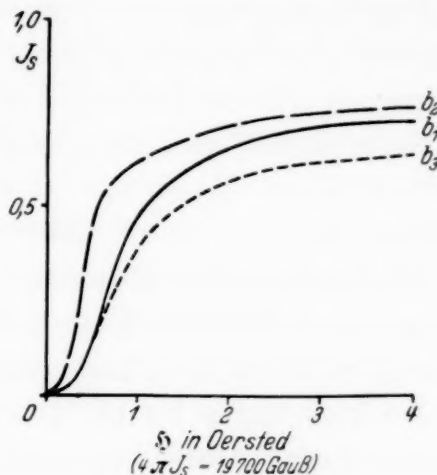


Fig. 15. Fe + 3% Si.

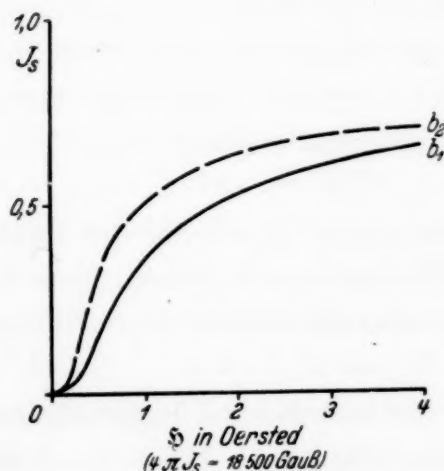


Fig. 16. Fe + 6% Si.

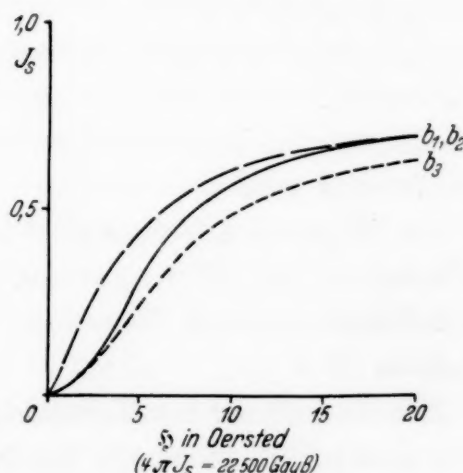


Fig. 17. Fe + 10% Co.

hin, daß durch besondere Verhältnisse z. B. eine bestimmte Faserung — wegen Grobkörnigkeit konnte die Bestimmung nicht erfolgen — noch besondere Mannigfaltigkeit der Kurven und stärkere Einwirkung des Magnetfeldes zu erhalten ist. Im übrigen müßte man annehmen, daß die von Bozorth angegebenen Faktoren nicht ausreichen, vielleicht kann aber auch hier das gegenseitige Verhältnis von Magnetostraktion und Kristallenergie zur Erklärung herangezogen werden.

Schließlich bleibt noch zu erwägen, ob die Gesamterklärung nicht von völlig anderen Gesichtspunkten auszugehen hätte, und zwar von dem anor-



malen Kurvenverlauf, dem Perminvarcharakter, der Eisen-Nickel- und Eisen-Nickel-Kobalt-Legierungen des stark auf die Magnetfeldabkühlung ansprechenden Konzentrationsgebietes. Die Erklärung hierfür ist bekanntlich in einer Überstrukturbildung dieser Legierungen, die durch Leitfähigkeitsmessungen wahrscheinlich gemacht werden konnte, gesucht worden<sup>1)</sup>. Die Fragestellung wäre dann die, ob nicht die starke Einwirkung bzw. Verbesserung einer Legierung durch Anlegen eines Magnetfeldes bei der Abkühlung zur Voraussetzung hat, daß sie durch Abkühlung ohne Magnetfeld ein ungünstiges Verhalten aufweist.

#### *Zusammenfassung.*

Bei den Eisen-Nickel-Legierungen werden sowohl Proben mit regelloser Anordnung der Kristallite als auch Proben mit Rekristallisationsstruktur zu den Untersuchungen herangezogen.

Die Fasertextur ist bei den Legierungen mit 40, 50 und 90% Ni als gut ausgeprägte [100]-Faserung anzusprechen, bei den übrigen Legierungen tritt neben dieser Faserung noch eine zweite Lagenanordnung auf. Entsprechend der magnetischen Anisotropie bringt die Faserung bei den Legierungen mit 40 und 50% Ni eine Aufrichtung der Magnetisierungskurven, also eine bemerkenswerte Verbesserung der Magnetisierbarkeit; bei der nickelreichen wird eine geringe Herabsetzung der Magnetisierbarkeit bewirkt; bei den Legierungen mittleren Nickelgehalts treten starke Unterschiede nicht auf.

Die Magnetfeldabkühlung bestätigt hinsichtlich der Größe der Effekte die von Bozorth, Dillinger und Kelsall gemachten Angaben. Zum Teil werden hierbei durch die Faserung besonders charakteristische Kurvenformen erhalten.

Die Einwirkung des Magnetfeldes bei den eisenreichen Legierungen ist trotz gleicher Bedingungen für Magnetostriktion und Höhe des Curie-Punktes wie bei den Eisen-Nickel-Legierungen durchweg gering.

Die Ergebnisse werden an Hand der von Bozorth gegebenen Anschauungen erörtert. Durch zusätzliche Berücksichtigung der Ausprägung der energetischen Anisotropie erscheint eine weitgehende Deutung der erzielten Kurven möglich.

Für Rat und Tat danken wir Herrn Dr. J. Pfaffenberger.

---

<sup>1)</sup> O. Dahl, ZS. f. Metallkde. **24**, 107, 1932; O. Dahl u. J. Pfaffenberger, ebenda **25**, 241, 1933; A. Kussmann, B. Scharnow u. W. Steinhaus, Heraeus-Vakuumschmelze 1923–1933, S. 310.

## Absorptionsspektren im ultraweichen Röntgengebiet.

Von V. Hugo Sanner in Uppsala.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 3. März 1935.)

Die  $L_{III}$ -Absorptionsgrenzen für 13 Al und 12 Mg sowie die  $M_V$ -Grenze für 34 Se sind gemessen. Anstatt kontinuierlicher Röntgenstrahlung ist das kurzwellige Funkenspektrum des Kupfers benutzt.

1. *Einleitung.* Die Absorptionsspektren im ultraweichen Röntgengebiet sind bis jetzt sehr wenig untersucht worden. Das kontinuierliche Röntgenspektrum ist ja in diesem Gebiet sehr schwach, was die Aufnahme der Absorptionsspektren in gewöhnlicher Weise erschwert oder unmöglich macht. Die ersten Messungen von weichen Absorptionsgrenzen wurden von Holweck<sup>1)</sup> im Jahre 1927 ausgeführt. Er benutzte eine Ionisationsmethode, wobei annähernd monochromatische Strahlung verschiedener Wellenlängen durch starke Filterung der einfallenden, kontinuierlichen Strahlung erhalten wurde. Die Wellenlänge der gefilterten relativ monochromatischen Strahlung ist dann von Einsteins photoelektrischem Gesetz bestimmt:  $\lambda_A = 12345/V_{\text{Volt}}$ . Holwecks Messungen umfassen die  $K$ -Absorptionsgrenzen für die Elemente 9 F bis 5 B im Gebiete 18,0 bis 64,3 Å und die  $L_{III}$ -Absorptionsgrenzen für 18 Ar bis 13 Al im Gebiete 50,1 bis 181 Å.

Mit der Plangittermethode wurden die  $K$ -Absorptionsgrenzen für 8 O bis 6 C von Thibaud<sup>2)</sup> (1928) gemessen. Die entsprechenden Wellenlängen waren 23,5 bis 43,5 Å. Nach derselben Methode registrierten Prins und Takens<sup>3)</sup> (1933) die  $L_{II,III}$ -Grenzen für 29 Cu, 22 Ti und 20 Ca, 13,15 bis 35,63 Å und  $M_{IV,V}$ -Grenzen für 56 Ba, 53 J, 50 Sn und 47 Ag, 15,56 bis 31,14 Å. Schließlich haben F. C. und L. P. Chalklin<sup>4)</sup> auch nach der Plangittermethode die  $K$ -Absorptionsgrenzen für 8 O bis 6 C, 23,2 bis 43,0 Å, gemessen. Alle diese Messungen liegen unter 50 Å, einige von Holwecks ausgenommen.

2. *Methodisches.* Die größte Schwierigkeit bei Absorptionsmessungen über 50 Å ist, wie oben gesagt wurde, daß das kontinuierliche Röntgenspektrum in diesem Gebiet außerordentlich schwach ist. Bei den vorliegenden Messungen ist daher das kurzwellige, linienreiche Funkenspektrum des Kupfers verwandt. Die Genauigkeit der Grenzbestimmungen kann in dieser Weise zwar nicht so hoch werden als ob man ein kontinuierliches

<sup>1)</sup> F. Holweck, De la Lumière aux Rayons X. — <sup>2)</sup> J. Thibaud, C. R. **186**, 897, 1928. — <sup>3)</sup> J. A. Prins u. A. J. Takens, ZS. f. Phys. **84**, 65, 1933. — <sup>4)</sup> F. C. u. L. P. Chalklin, Phil. Mag. **17**, 544, 1934.

Spektrum verwendet, aber da die Linien so dicht wie im Kupferspektrum liegen, und da hier von so großen Wellenlängen (etwa 200 Å) die Rede ist, so wird die relative Genauigkeit doch ziemlich befriedigend.

Der hier verwendete Spektrograph ist von demselben Typus wie der von Ekefors<sup>1)</sup> beschriebene. Das Glasgitter ist im hiesigen Institut mit 288 Ritzten je mm geritzt und hat einen Radius von 1 m. Als Lichtquelle für das ultraviolette Linienspektrum diente ein Hochvakuumfunke zwischen Cu-Elektroden. Diese waren mittels kurzer Leitungen an eine Kondensatorenbatterie von 0,4  $\mu$ F angeschlossen. Die Kondensatoren wurden mit gleichgerichteter Hochspannung bis etwa 60 kV aufgeladen. Zur Registrierung der Spektren wurden gelatinearme Platten benutzt, die nach den Vorschriften von Schumann hergestellt waren. Die absorbierenden Folien sind zwischen Spalt und Gitter, doch sehr nahe an dem Spalt, in den Strahlengang eingeschoben worden. Die Kassette des Spektrographen ist mit einer Blendungsanordnung versehen, so daß man auf derselben Platte das Absorptionsspektrum und ein Vergleichungsspektrum aufnehmen kann.

3. Die  $L_{III}$ -Absorptionsgrenze des Aluminiums. Bei der Aufnahme von Absorptionsspektren im ultraweichen Röntgengebiet muß man sehr dünne Schichten verwenden, um überhaupt Strahlung durch die Schicht hindurch zu erhalten. So dünne Schichten muß man außerdem auf einer Unterlage haben, da man sie isoliert nicht in genügenden großen Stücken zusammenhalten kann. Die am nächsten denkbare Unterlage wäre wohl eine Zelluloidschicht, in gewöhnlicher Weise mit einem Tropfen von Zaponlack auf Wasser hergestellt. Diese vertragen aber sehr schlecht Hitze, weshalb es schwer ist, Stoffe auf ihnen zu vergasen. Was Aluminium betrifft, so braucht man keine solche Sorgen haben, da es im Handel Folien von nur 0,5  $\mu$  Dicke gibt. Diese Dicke zeigte sich auch, wie erwartet, für die betreffende Absorptionsmessung sehr geeignet. Außerdem stellte es sich heraus, daß eine solche Folie einen sehr großen Teil der Strahlung oberhalb der  $L_{III}$ -Grenze

Tabelle 1.

Standard der Cu-Linien	Al : s $L_{III}$ -Grenze bei metallischem Al	$\nu/R$	Volt
168,11 Å	170,57 Å		
170,22	170,51		
170,65	170,58		
171,07	170,56		
172,04	160,60		
Mittel :	170,56 Å	5,343	72,4

<sup>1)</sup> E. Ekefors, ZS. f. Phys. **71**, 53, 1931.

durchläßt. Es kann also mit Vorteil als Unterlage für Stoffe verwendet werden, deren Grenze oberhalb der  $L_{III}$ -Grenze des Aluminiums liegt.

Fig. 1 zeigt eine Aufnahme der  $L_{III}$ -Grenze des Aluminiums mit Kupferfunken und  $0,5 \mu$  Al-Folie sowie eine photometrische Registrierung derselben.

Die Expositionsdauer war mit Folie 30 Minuten und ohne Folie 10 Minuten.

Wie ersichtlich, ist die Grenze sehr wohldefiniert. Sie wurde relativ zu Kupferlinien, deren Wellenlängen von Kruger und Cooper<sup>1)</sup> ausgemessen sind, gemessen.

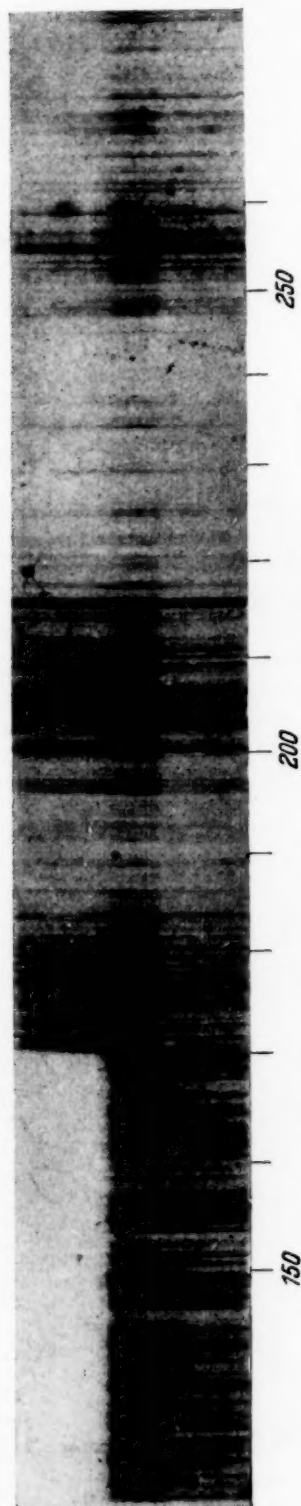


Fig. 1a.  $L_{III}$ -Absorptionsgrenze des Al. Vergrößerung 4 mal.



Fig. 1b.  $L_{III}$ -Absorptionsgrenze des Al. Vergrößerung 20 mal.

<sup>1)</sup> P. G. Kruger u. F. S. Cooper, Phys. Rev. **44**, 826, 1933.



Anstatt metallisches Aluminium zu verwenden, habe ich auch Aluminiumoxyd als absorbierende Schicht versucht. Fil. lic. J. Tandberg

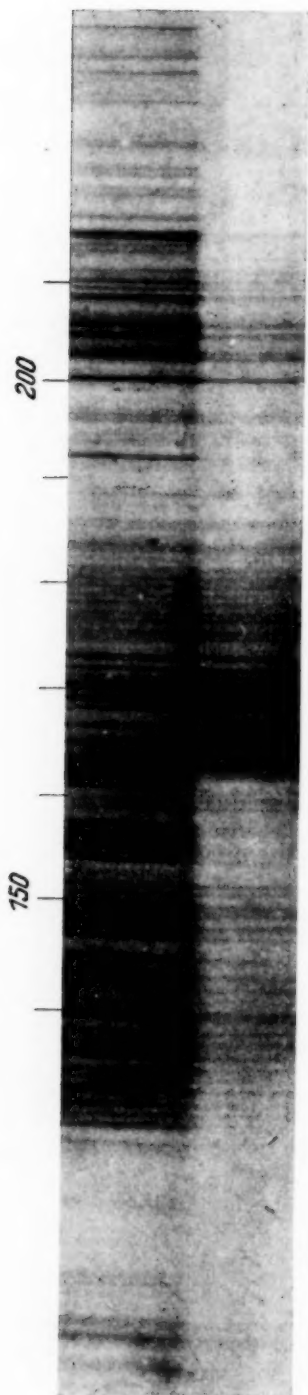


Fig. 2.  $L_{III}$ -Absorptionsgrenze des Al in  $Al_2O_3$ . Vergrößerung 4 mal.

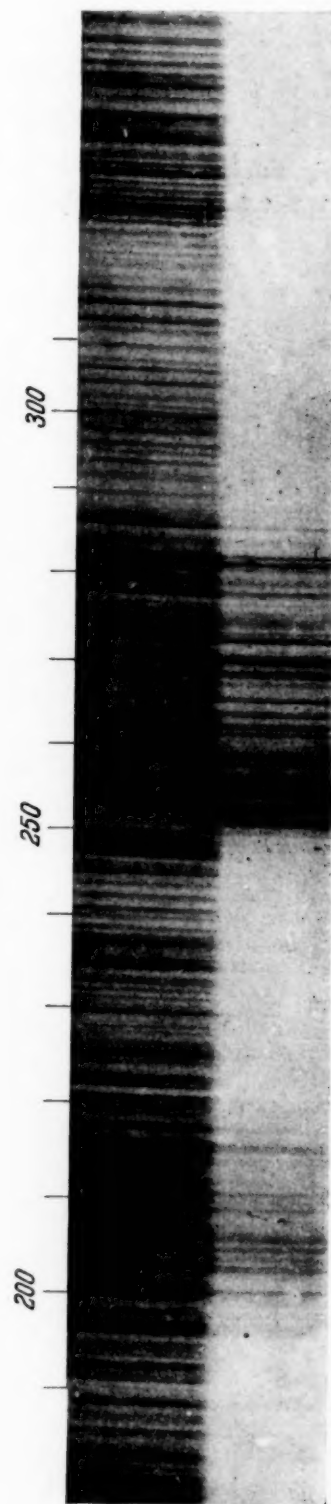


Fig. 3.  $L_I$ -Absorptionsgrenze des Mg. Vergrößerung 4 mal.

im Forschungslaboratorium der Firma „Elektrolux“ in Stockholm stellte von ihm spezialoxydiertes Aluminium zur Verfügung. Das unoxydierte

Aluminium wurde mit Salzsäure weggelöst, wonach die umherschwimmende Oxydschicht von einem Stück Hutflor aufgenommen wurde. Diese Schicht gab auch die  $L_{III}$ -Grenze des Aluminiums, die doch viel diffuser als mit metallischem Aluminium war. Eine Aufnahme und Messung geht aus Fig. 2 und Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2.

Standard der Cu-Linien	Al : s $L_{III}$ -Grenze bei $Al_2O_3$	$\nu/R$	Volt
158,70 Å	161,98 Å		
160,76	162,04		
164,68	161,96		
166,31	161,84		
168,11	161,89		
Mittel:	161,96 Å	5,650	76,2

Durch die chemische Bindung mit Sauerstoff wird also die  $L_{III}$ -Grenze des Aluminiums um 8,62 Å gegen kürzere Wellenlänge, d. h. um 3,8 Volt, verschoben.

4. Die  $L_{III}$ -Absorptionsgrenze des Magnesiums. Nachdem die vorhergehende Untersuchung gezeigt hatte, daß ein großer Prozentsatz der Strahlung durch eine 0,5  $\mu$ -Aluminiumfolie bei 250 Å hindurchgeht, wo man ungefähr die gesuchte Absorptionsgrenze des Magnesiums erwarten kann, ist das Prinzip der Herstellung einer geeigneten Magnesiumschicht klar, nämlich das Magnesium auf einer Aluminiumfolie zu vergasen. Hierbei wurde das Verfahren von Dauvillier<sup>1)</sup> befolgt, der einen Magnesiumdraht durch Erhitzung eines elektrischen Stromes im Vakuum vergaste. Die Dicke der besten Schicht wurde durch Wägung auf etwa 0,3  $\mu$  geschätzt. Fig. 3 gibt eine Aufnahme wieder. Die Expositionszeit war mit der Schicht im Strahlenweg 3 Stunden und ohne Schicht 8 Minuten.

Tabelle 3.

Standard der Cu-Linien	Mg : s $L_{III}$ -Grenze	$\nu/R$	Volt
245,65 Å	250,22 Å		
248,43	250,23		
250,40	250,26		
252,78	250,23		
254,77	250,31		
Mittel:	250,25 Å	3,641	49,3

<sup>1)</sup> A. Dauvillier, Journ. de phys. (6) 8, 1, 1927.

Auch bei Magnesium habe ich versucht, das Oxyd als absorbierende Schicht zu verwenden. Ich habe jedoch kein Resultat damit bekommen.

Die Fehler in den Messungen der oben erwähnten  $L_{III}$ -Grenzen dürften höchstens  $\pm 0,1\text{\AA}$ , d. h.  $1/2^0/00$ , sein. Eine gewisse Unsicherheit liegt darin, daß die hier verwandte Dispersion um so viel kleiner ist als die von Kruger und Cooper verwandte, daß es schwer ist, die Kupferlinien zu identifizieren.

5. *Die  $M_V$ -Grenze des Selens.* Bei Absorptionsmessungen ist es ja von großer Bedeutung, daß die Strahlung so intensiv wie möglich ist. Um größere Intensität zu erhalten, habe ich nach dem Vorgang von Söderman<sup>1)</sup> die Platte nicht auf den Rowlandkreis, sondern im rechten Winkel gegen die Strahlung gestellt. Hierdurch erhält man einen wesentlichen Zuwachs der Intensität. Der Nachteil bei dieser Methode ist natürlich, daß die Linien nur an einer einzigen Stelle scharf werden, dort nämlich, wo die Platte den Kreis kreuzt. Bei Absorptionsmessungen macht sich dieser Nachteil nicht so stark geltend, da man ja an der Stelle, wo man die Absorptionsgrenze erwartet, scharf einstellen kann. Die Selen-schicht wurde durch Erhitzung von Selen in einem dickwandigen Jenaer Glasrohr unter Vorvakuum hergestellt. Das vergaste Selen wurde auf einer  $0,5\text{ }\mu$ -Aluminiumfolie in dem oberen Teil des Glasgefäßes aufgenommen. Die Dicke der Schicht dürfte etwa  $1\text{ }\mu$  sein.

Fig. 4 gibt eine Aufnahme und eine photometrische Registrierung der Grenze wieder. Die Expositionsdauer betrug mit der Selenschicht im Strahlenweg 40 Minuten und ohne diese 1 Minute. Man bemerke die kurzen Exponierungszeiten bei dieser Methode.

Ein Nachteil dieser Methode ist, daß die Dispersion so gering wird (mit dem hier verwandten Gitter etwa  $30\text{ \AA/mm}$ ). Deshalb ist es nicht möglich, die Kupferlinien mit den von Kruger und Cooper gemessenen zu identifizieren. Die Messung wurde darum so ausgeführt, daß auf derselben Platte ein Aluminium- und ein Kupferspektrum aufgenommen wurde. Einige hervorragende Kupferlinien, die wahrscheinlich Gruppen von Linien waren, wurden danach relativ zu Aluminium- und Sauerstofflinien gemessen. Die Grenze wurde dann relativ zu diesen Kupferlinien festgelegt. Hierbei zeigte es sich als vorteilhaft, nicht direkt auf der Platte, sondern auf der photometrischen Registrierung zu messen.

<sup>1)</sup> M. Söderman, Diss. Uppsala, 1934.

Wie man sowohl auf der Platte als auch auf der Photometerkurve (Fig. 4) sieht, zeigt diese Grenze eine ausgeprägte Feinstruktur an. Die

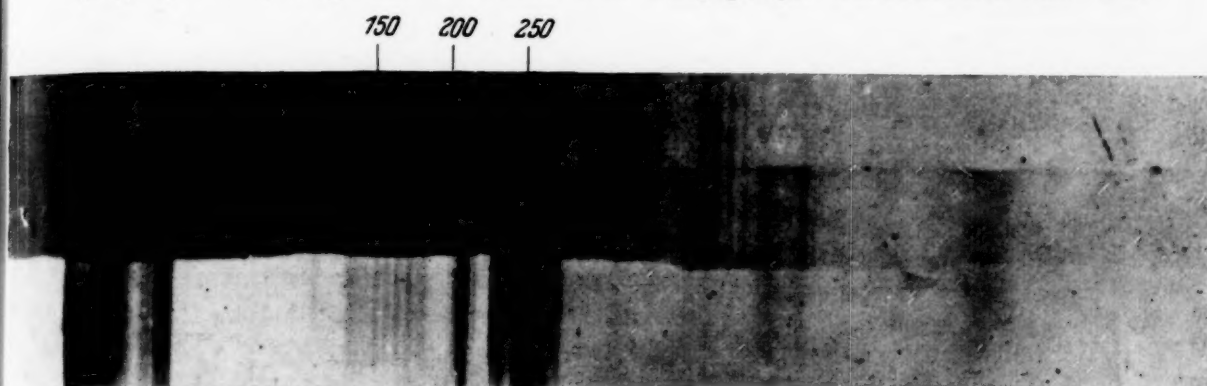


Fig. 4a.  $M_V$ -Absorptionsgrenze des Se. Vergrößerung 4 mal.

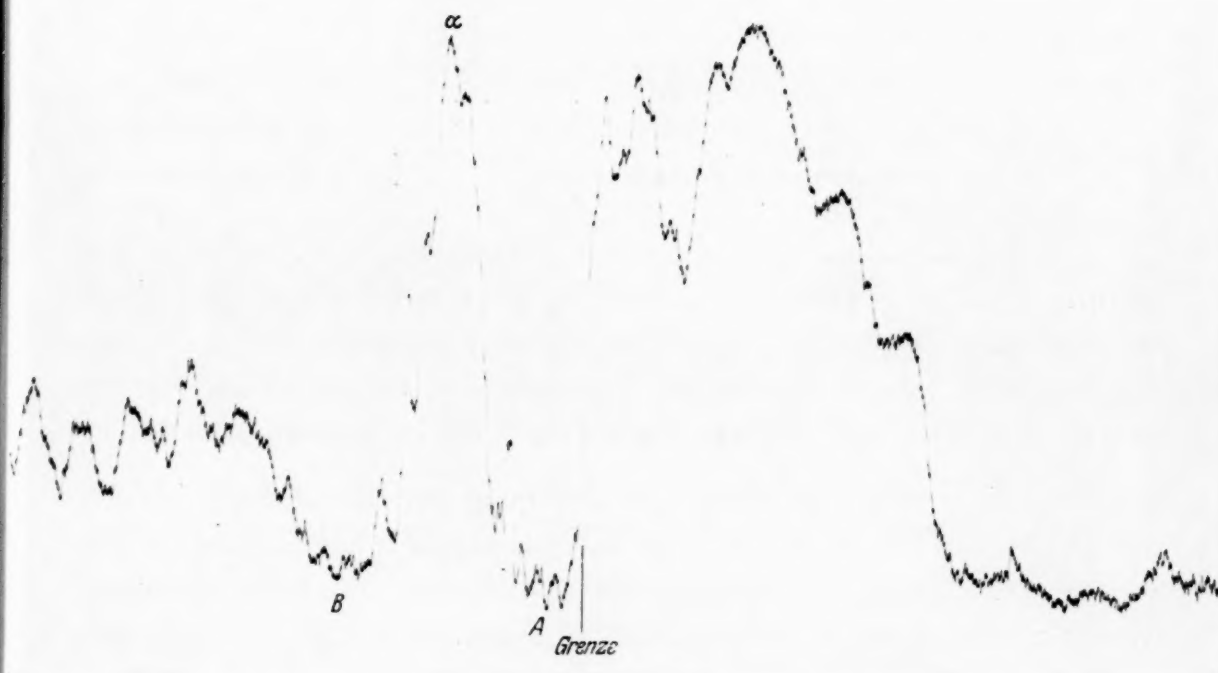


Fig. 4b.  $M_V$ -Absorptionsgrenze des Se. Vergrößerung 20 mal.

beiden ersten Minima *A* und *B* sowie das erste Maximum  $\alpha$  sind gemessen. Das zweite Maximum  $\beta$  ist sehr unzuverlässig, weil die Aluminiumgrenze hier einsetzt.

Tabelle 4.

Se : $s M_V$ -Grenze	$\nu/R$	Volt
227,76 Å	4,001	54,2

Tabelle 5.  
Abstände der Feinstruktur von  
der Hauptkante in Volt.

<i>A</i>	$\alpha$	<i>B</i>
1,9	5,3	9,8



6. Zusammenfassung. Die  $L_{III}$ -Grenze des Aluminiums ist, wie oben erwähnt wurde, von Holweck gemessen. Andere Bestimmungen dieser Grenzen sind früher nicht ausgeführt worden. Siegbahn und Magnusson<sup>1)</sup> haben jedoch die  $L$ -Linie von 13 Al und 12 Mg gemessen. Die kurzwelligste Grenze dieser Linie muß praktisch dieselbe wie die  $L_{III}$ -Absorptionsgrenze sein. Tabelle 6 gibt eine Übersicht über verschiedene Werte wieder.

Tabelle 6.

		$\lambda$ in Å	$\nu/R$
13 Al $L_{III}$	V. Hugo Sanner . . . . .	170,56	5,343
	Holweck . . . . .	181	5,0
	Siegbahn und Magnusson (Emissionsgrenze)	170,47	5,346
	Aus Niveauwerten berechnet . . . . .		5,3
12 Mg $L_{III}$	V. Hugo Sanner . . . . .	250,25	3,641
	Siegbahn und Magnusson (Emissionsgrenze)	250,20	3,642
	Aus Niveauwerten berechnet . . . . .		3,7
34 Se $M_V$	V. Hugo Sanner . . . . .	227,76	4,001
	Aus Niveauwerten berechnet . . . . .		3,9

Aus der Aufnahme der  $L$ -Linie des Aluminiums von Siegbahn und Magnusson bei Verwendung des  $Al_2O_3$  statt metallischen Aluminiums als Strahlengeber geht hervor, daß die Emissionslinie gegen längere Wellenlängen verschoben ist. Wie zu erwarten war, liegt dagegen die  $L_{III}$ -Grenze, wie oben gezeigt, bei kürzeren Wellenlängen als bei Al-metallischen.

Diese Untersuchung wurde auf Anregung des Herrn Prof. Manne Siegbahn ausgeführt. Ich will hier die Gelegenheit benutzen, ihm für sein weitgehendes Entgegenkommen und stets lebhaftes Interesse an meiner Arbeit meinen recht herzlichen Dank zu sagen.

Uppsala, Physikalisches Institut der Universität, Februar 1935.

<sup>1)</sup> M. Siegbahn u. T. Magnusson, ZS. f. Phys. **87**, 291, 1934.

## Der Zusammenhang der symmetrischen und linearen Gruppen und das Mehrkörperproblem.

Von P. Jordan in Rostock.

(Eingegangen am 7. März 1935.)

Die Möglichkeit, dem quantenmechanischen Mehrkörperproblem gerecht zu werden durch zwei äußerlich ganz verschiedene Methoden (Koordinatenraum-methode und zweite Quantelung), hängt zusammen mit einer mathematischen Wechselbeziehung zwischen den Darstellungen der symmetrischen Permutationsgruppen und der linearen Gruppen.

1. Zwischen den Darstellungen der symmetrischen und der linearen Gruppen besteht ein wohlbekannter mathematischer Zusammenhang, dessen Bedeutung für die Quantenmechanik jedoch bislang noch nicht klar herausgearbeitet war. Das soll im folgenden geschehen<sup>1)</sup>: Für die bekannte Möglichkeit, das Mehrkörperproblem der Quantenmechanik nach zwei scheinbar ganz verschiedenen Methoden zu behandeln, gewinnt man dadurch ein vertieftes Verständnis.

Die Methode der zweiten Quantelung beschreibt bekanntermaßen ein Mehrkörperproblem mit Hilfe gewisser Matrizen  $a_k$  oder  $b_k$ , welche den Vertauschungsregeln

$$\left. \begin{aligned} a_k^\dagger a_l + a_l a_k^\dagger &= \delta_{kl}, \\ a_k a_l + a_l a_k &= 0; \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

$$\left. \begin{aligned} b_k^\dagger b_l - b_l b_k^\dagger &= -\delta_{kl}, \\ b_k b_l - b_l b_k &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

gehoren. Und zwar sind die  $a_k$  anzuwenden, wenn die in Frage kommenden Teilchen z. B. Elektronen sind, die dem Pauli-Verbot unterworfen sind; dagegen sind die  $b_k$  anzuwenden, wenn es sich z. B. um  $\alpha$ -Teilchen handelt, für welche die Bose-Statistik gilt.

Wir bilden nun aus den  $a_k$  bzw.  $b_k$  die folgenden Größen:

$$A_{kl} = a_k^\dagger a_l; \quad B_{kl} = b_k^\dagger b_l, \quad (3)$$

und studieren die für sie geltenden Gesetze.

Zunächst ist offenbar

$$A_{kl}^\dagger = A_{lk}; \quad B_{kl}^\dagger = B_{lk}. \quad (I)$$

<sup>1)</sup> Im Anschluß an eine frühere Untersuchung des Verfassers: ZS. f. Phys. **75**, 648, 1932.

Man findet ferner, daß die  $A_{kl}$ ,  $B_{kl}$  folgender *Vertauschungsregel* genügen, in der die Bezeichnung  $[\alpha, \beta] = \alpha\beta - \beta\alpha$  gebraucht ist:

$$\begin{aligned} [A_{kl}, A_{jm}] &= \delta_{jl} A_{km} - \delta_{km} A_{jl}; \\ [B_{kl}, B_{jm}] &= \delta_{jl} B_{km} - \delta_{km} B_{jl}. \end{aligned} \quad (\text{II})$$

Gemäß dieser Vertauschungsregel haben die  $A_{kl}$  bzw.  $B_{kl}$  die Eigenschaft, *vertauschbar* mit der *Gesamtzahl der vorhandenen Teilchen*  $N$  zu sein, welche durch

$$N = \sum_k A_{kk} \quad \text{bzw.} \quad N = \sum_k B_{kk} \quad (\text{4})$$

gegeben ist: Man darf deshalb, wenn man der Rechnung *nur* die  $A_{kl}$  bzw.  $B_{kl}$  zugrunde legt, *ohne* auf die  $a_k$ ,  $b_k$  zurückzugreifen, statt der *Matrix*  $N$  sogleich einen bestimmten *Zahlwert* („*c-Zahl*“)  $n = 0, 1, 2, \dots$  annehmen. Genauer gesagt: Wir können das System aller Matrizen  $A_{kl}$  (bzw. aller  $B_{kl}$ ) *ausreduzieren* und erhalten je einen *irreduziblen Bestandteil* — den wir dann durch  $A_{kl}^{(n)}$  bzw. durch  $B_{kl}^{(n)}$  bezeichnen wollen — für jeden *Eigenwert*  $n$  von  $N$ :

$$\sum_k A_{kk}^{(n)} = n; \quad \sum_k B_{kk}^{(n)} = n. \quad (\text{III})$$

Daß diese Matrizenysteme  $A_{kl}^{(n)}$  und  $B_{kl}^{(n)}$  tatsächlich das quantenmechanische  $n$ -Körperproblem beherrschen, diese Tatsachen kann ganz mühelos bewiesen werden, wenn man den eingangs erwähnten mathematischen Satz als bekannt annimmt.

2. Wir können beim  $n$ -Körperproblem ein Matrizenystem, das als identisch mit dem System  $A_{kl}^{(n)}$  bzw.  $B_{kl}^{(n)}$  zu erweisen ist, direkt konstruieren auf folgendem Wege.

Zunächst betrachten wir das *Einkörperproblem*  $n = 1$ . Bei einer gewissen Matrixdarstellung der Observablen dieses Problems — im Sinne der quantenmechanischen Transformationstheorie kann man ja *verschiedene*, aber *äquivalente* Matrixdarstellungen der Observablen benutzen — sei

$$E_{kl} = (E_{kl}(r, s)) = (\delta_{kr} \delta_{ls}) \quad (\text{5})$$

diejenige Matrix, bei welcher das Matrixelement, das in der  $k$ -ten Zeile und  $l$ -ten Spalte steht, gleich 1 ist, während alle anderen Matrixelemente verschwinden. Es ist also

$$E_{kl}^\dagger = E_{lk}, \quad (\text{6})$$

und

$$E_{kl} E_{jm} = \delta_{jl} E_{km}, \quad (\text{7})$$

so daß die *Vertauschungsregel*

$$[E_{kl}, E_{jm}] = \delta_{jl} E_{km} - \delta_{km} E_{jl} \quad (8)$$

gilt.

Die Matrix  $E_{kl}$  kann als eine gewisse Funktion der Koordinaten, Impulse und Spinvariablen des betrachteten Teilchens aufgefaßt werden, was wir kurz durch

$$E_{kl} = E_{kl}(\xi) \quad (9)$$

andeuten, indem wir also mit dem Symbol  $\xi$  die Koordinaten, Impulse und Spinvariablen unseres Teilchens zusammenfassend bezeichnen.

Wir gehen nun zum *Mehrkörperproblem*  $n > 1$  über, und interessieren uns für solche in den  $n$  Teilchen symmetrische Observable, welche einfach die Gestalt einer Summe

$$F(\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n) = f(\xi_1) + f(\xi_2) + \dots + f(\xi_n) \quad (10)$$

besitzen. Alle diese Funktionen  $F$  können offenbar linear zusammengesetzt werden aus den speziellen Größen

$$C_{kl}^{(n)} = E_{kl}(\xi_1) + E_{kl}(\xi_2) + \dots + E_{kl}(\xi_n), \quad (11)$$

die also aus  $F$  in (10) dadurch hervorgehen, daß man für die Funktion  $f(\xi)$  speziell die Funktion  $E_{kl}(\xi)$  gemäß (9) nimmt.

Bildet man jetzt die *Vertauschungsregeln* der  $C_{kl}^{(n)}$ , so erhält man offenbar unabhängig vom Werte  $n$  dasselbe Ergebnis wie bei den

$$E_{kl} = C_{kl}^{(1)}; \quad (12)$$

also

$$[C_{kl}^{(n)}, C_{jm}^{(n)}] = \delta_{jl} C_{km}^{(n)} - \delta_{km} C_{jl}^{(n)}. \quad (II')$$

Ferner ist offensichtlich

$$C_{kl}^{(n)\dagger} = C_{lk}^{(n)} \quad (I')$$

und

$$\sum_k C_{kk}^{(n)} = n, \quad (III')$$

was beides nach (11) und (5) trivial ist.

Wir bekommen hier also ein System von Matrizen  $C_{kl}^{(n)}$ , welches mit den Matrizen systemen  $A_{kl}^{(n)}$ ,  $B_{kl}^{(n)}$  übereinstimmt hinsichtlich der Eigenschaften (I), (II), (III). Dabei ist zu betonen, daß für *jede* der mathematisch möglichen irreduziblen Lösungen des  $n$ -Körperproblems ein Matrixsystem  $C_{kl}^{(n)}$  resultiert: Nicht nur die zwei Lösungen mit antisymmetrischen und mit symmetrischen Eigenfunktionen, sondern auch alle sonstigen Lösungen, welche je einer irreduziblen Darstellung der Gruppe der Permutationen von  $n$  Ele-



menten entsprechen, ergeben je ein Matrizen-system  $C_{kl}^{(n)}$  mit den Eigenschaften (I'), (II'), (III').

Die Vertauschungsregeln (II') besagen aber offenbar folgendes: Die Matrizen  $C_{kl}^{(n)}$  bilden eine (infinitesimale) Darstellung der kontinuierlichen Gruppe aller linearen Transformationen in  $\infty$  vielen Variablen<sup>1)</sup>.

Wir sehen also folgendes: Jeder mathematisch möglichen Lösung des Mehrkörperproblems (es sei jetzt  $n$  selber als variabel angenommen) entspricht eine bestimmte infinitesimale Darstellung der linearen Gruppe (in  $\infty$  Dimensionen).

Setzen wir als bekannt voraus, daß die mathematisch möglichen Lösungen des Mehrkörperproblems den irreduziblen Darstellungen der symmetrischen Gruppen entsprechen, so sehen wir, daß jeder Darstellung der symmetrischen Gruppe in  $n$  Elementen eine bestimmte infinitesimale Darstellung der linearen Gruppe in  $\infty$  Dimensionen entspricht. Sobald wir das Umgekehrte wissen, nämlich, daß jeder infinitesimalen Darstellung der linearen Gruppe (in  $\infty$  Dimensionen) eine Darstellung einer symmetrischen Gruppe entspricht, haben wir einen vollständigen Beweis dafür, daß die in § 1 unter Benutzung der  $a_k, b_k$  konstruierten  $A_{kl}, B_{kl}$  tatsächlich Lösungen des Mehrkörperproblems liefern müssen.

Diese Umkehrung wird uns aber ohne weiteres geliefert durch den eingangs erwähnten mathematischen Satz über den Zusammenhang zwischen den Darstellungen der symmetrischen und der linearen Gruppen: die leicht zugängliche und ausführliche Erläuterung dieses Gegenstandes in dem bekannten Weylschen Buche läßt diesbezügliche Wiederholungen an dieser Stelle unratsam erscheinen.

3. Es bleibt nun noch die Frage, welche der mathematisch möglichen Lösungen des  $n$ -Körperproblems durch die  $A_{kl}$  bzw.  $B_{kl}$  geliefert werden. Wenn auch die Beantwortung dieser Frage aus früheren Untersuchungen bekannt ist, so scheint es doch instruktiv, daß man diese Beantwortung jedenfalls bezüglich der  $A_{kl}$  auch auf Grund der hier verfolgten wesentlich einfacheren Beweismethode herleiten kann.

Aus (1) und (3) erkennt man, daß

$$A_{kl} A_{jm} + A_{km} A_{jl} = \delta_{jl} A_{km} + \delta_{jm} A_{kl} \quad (\text{IVa})$$

ist. Darin ist aber insbesondere

$$A_{kk}^2 = A_{kk} \quad (13)$$

---

<sup>1)</sup> In  $\infty$  vielen Variablen deshalb, weil die Indizes  $k, l$  unendlich viele Werte durchlaufen.

enthalten, so daß  $A_{kk} = N_k$  nur die Eigenwerte 0 und 1 besitzt: damit haben wir das *Pauli-Verbot*.

Die  $B_{kl}$  erfüllen nach (2) die zu (IVa) analoge Beziehung

$$B_{kl} B_{jm} - B_{km} B_{jl} = \delta_{jl} B_{km} - \delta_{jm} B_{kl}. \quad (\text{IV b})$$

Sie dürfte *ausreichend* sein für den Nachweis, daß die  $B_{kl}$  in der Tat dem Bose-Fall entsprechen; doch muß ich den Beweis dieser Vermutung schuldig bleiben.

Ein irreduzibles Matrizensystem  $C_{kl}$ , das sowohl (IVa) als auch (IVb) befriedigt, ist offenbar äquivalent dem System  $C_{kl}^{(1)} = E_{kl}$ , da aus (IVa) und (IVb) zusammen sogleich (7) folgt: wie es sein muß, ergibt sich, daß *nur* beim Einkörperproblem Bose-Statistik und Pauli-Verbot (trivialerweise) vereinbar sind.

Die hier dargelegte Methode scheint nützlich zu sein für die quantenelektrodynamischen Probleme der *Eichinvarianz* und der *Löchertheorie*; darauf hoffe ich zurückzukommen.

## Raman-Effekt der in verschiedenen Zuständen befindlichen Oxalsäure.

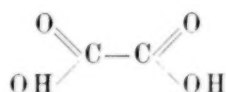
Von **C. S. Siva Rao** in Waltair (Indien).

Mit 1 Abbildung. (Eingegangen am 12. Februar 1935.)

Die Raman-Frequenzen der Oxalsäure liegen für den kristallinen Zustand bei 473, 851, 1506, 1640 und 1758  $\text{cm}^{-1}$  und für den gelösten bei 248 (?), 480, 673 (?), 845, 1430, 1656 und 1744  $\text{cm}^{-1}$ , und zwar sind die ersteren schärfer als die letzteren. Die Frequenzen 480, 673 (?) und 850  $\text{cm}^{-1}$  werden den äußeren Molekülschwingungen zugeschrieben. Von der Frequenz 1430 wird angenommen, daß sie der OH-Gruppe zugehört. Die Änderungen der Raman-Frequenzen dieser Klasse beim Übergang von Wasser zu Alkoholen und von Alkoholen zu Fettsäuren und Oxalsäure werden diskutiert. Das gleichzeitige Auftreten der beiden Linien 1650 und 1750  $\text{cm}^{-1}$ , die der  $>\text{C}=\text{O}$ -Bindung zugeschrieben werden, wird dadurch erklärt, daß wahrscheinlich die beiden Carboxylgruppen nicht gleichartig sind.

*1. Einleitung:* Trotz der großen Zahl von Untersuchungen, die bisher über den Raman-Effekt der verschiedensten Stoffarten — organischen sowohl wie anorganischen — vorliegen, sind die Raman-Frequenzen der Oxalsäure für keinen ihrer Aggregatzustände bekannt. Der einzige Versuch in dieser Richtung stammt von Krishnamurti<sup>1)</sup>, der für den kristallinen Zustand dieses Stoffes eine einzige Raman-Linie fand; ihr Frequenzabstand von der erregenden Linie beträgt 855  $\text{cm}^{-1}$ . Wegen der Wichtigkeit dieser Substanz als ersten Gliedes einer homologen Reihe zweibasischer Carboxylsäuren habe ich versucht, die Säure in ihren sämtlichen drei Zuständen — kristallin, geschmolzen und gelöst — zu untersuchen, und bin bisher bei dem ersten und letzten Aggregatzustand zum Ziele gelangt. In dieser Mitteilung sollen die gewonnenen Ergebnisse beschrieben und besprochen werden.

*2. Schwingungen des Moleküls:* Auf Grund der Reaktionen und Bildungsweisen der Oxalsäure haben die Organiker für ihr Molekül die Strukturformel



vorgeschlagen. Ein solches Molekül kann sowohl innere wie äußere Schwingungen ausführen: d. h. die letzteren entsprechen Schwingungen einer (COOH)-Gruppe gegen die andere, während die ersteren Schwingungen der Atome gegeneinander innerhalb derselben (COOH)-Gruppe entsprechen.

<sup>1)</sup> P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **6**, 301, 1931.

Beide Arten haben sich im Raman-Spektrum der Säure finden lassen, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird.

Für ein Oxalsäuremolekül mit der oben gegebenen Strukturformel sind die folgenden äußeren und inneren Schwingungen möglich:

1. Äußere Schwingungen: Eine (COOH)-Gruppe gegen die andere längs der C—C-Bindung.

2. Innere Schwingungen: a) Schwingungen der C- und O-Atome gegeneinander längs der Doppelbindung in der Carbonylgruppe  $>C=O$ .

b) Schwingungen der Sauerstoff- und Wasserstoffatome gegeneinander in der OH-Gruppe.

c) Schwingungen der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gegeneinander längs der Einfachbindung in der  $\geq C-O-H$ -Gruppe.

3. Versuchsanordnung: Da Oxalsäure im festen Zustand in der Form kleiner Kristalle zur Verfügung steht, wurde die von Krishnamurti<sup>1)</sup> stammende Methode der diffusen Streuung benutzt. Als Filtersubstanz diente eine Lösung von Chininsulfat in verdünnter Salzsäure, die die Linie 4047 Å des Quecksilberbogens sehr weitgehend absorbiert, während sie die Linie 4358 Å gut durchläßt, so daß die Anregung durch diese letztere geschah. Dieses Filter dient auch dazu, recht merklich den kontinuierlichen Untergrund im Raman-Spektrum der Säure zu beseitigen. Die Filterlösung befindet sich in einem rechteckigen Glastrog von etwa 1,5 cm Dicke zwischen dem Quecksilberbogen und dem dreieckigen Glastrog, der die zu untersuchende Substanz enthält.

Da zur Arbeit mit der Lösung die Konzentration bei Zimmertemperatur nur bis etwa 2,2 n gesteigert werden kann, mußte eine sehr lichtstarke Anordnung getroffen werden, weil bei dieser niedrigen Konzentration zum Auffinden der Raman-Linien der gelösten Substanz lange Belichtungszeiten nötig sind. Zu diesem Zweck hat sich als beste Anordnung die ergeben, die von mir und Ramakrishna Rao<sup>2)</sup> angegeben worden ist, da sie die hohe Lichtstärke der wassergekühlten Anordnung mit den Vorzügen der Verwendung von Lichtfiltern verbindet. In dieser Anordnung ist das die zu untersuchende Substanz enthaltende Woodsche Rohr nicht direkt mit dem Kühlwasser des äußeren Kupfergefäßes, durch das ein konstanter Strom kalten Wassers fließt, in Kontakt, sondern es ist von einem zweiten weiteren Glasrohr umgeben, mit dem es innen verbunden ist. In diesem Zwischenraum zwischen dem Woodschen und dem äußeren Rohr befindet sich die

<sup>1)</sup> P. Krishnamurti, Ind. Journ. Phys. **5**, 1, 1930. — <sup>2)</sup> I. Ramakrishna Rao u. C. Sambasira Rao, ZS. f. Phys. **88**, 127, 1934.



Filterflüssigkeit, die wieder durch eine Lösung von Chininsulfat in verdünnter Salzsäure gebildet wird. Daher muß das Licht des Quecksilberbogens vor seinem Eintritt in das Woodsche Rohr durch die Filterlösung hindurch. Mit dieser Anordnung waren zur Aufnahme des Raman-Spektrums der Säure 50 Stunden Belichtungszeit nötig. Ein Vorzug des angegebenen Filters ist in diesem Falle der, daß es wirksam die Zersetzung der Lösung unter dem Einfluß der ultravioletten Strahlung des Quecksilberbogens verhindert, da es das Ultraviolett vollständig absorbiert.

Ich habe auch versucht, die Substanz im geschmolzenen Zustande zu untersuchen; als ernstliche Schwierigkeit zeigt sich beim Arbeiten mit geschmolzener Oxalsäure, daß sie sich unter heftiger Blasenbildung zersetzt. Hierdurch entsteht eine starke kontinuierliche Schwärzung im Raman-Spektrum, in der die verschobenen Linien vollständig verschwinden. Selbst wenn die Temperatur der Substanz gut einjustiert war und gerade  $1^{\circ}\text{C}$  über dem Schmelzpunkt gehalten wurde (das geschah durch Erhitzen der Substanz in einem konstanten Temperaturlbad, in dem eine Salzlösung kochte), war die Gasentwicklung immer noch beträchtlich, und bisher sind wiederholte Versuche zur Aufnahme des Raman-Spektrums der geschmolzenen Substanz erfolglos geblieben.

4. *Ergebnisse*: Fig. 1 stellt die Raman-Spektren der Oxalsäure im kristallinen und gelösten Zustande dar. Die beiden Spektren sind zum Ver-

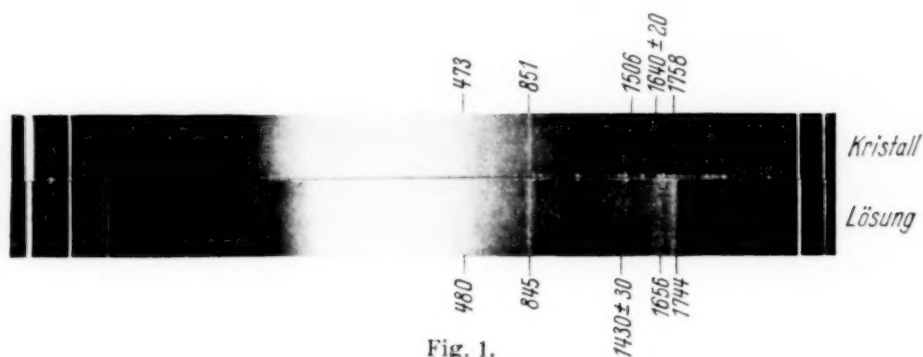


Fig. 1.

gleich so übereinander gebracht, daß entsprechende Linien zusammenfallen. Zur Ausmessung der Wellenlängen ist auf jedes Raman-Spektrum mit Hilfe einer Hartmannschen Blende auch das Spektrum des Kupferbogens aufgenommen. Die Raman-Linien sind durch Striche bezeichnet und die dazu gehörenden Frequenzen in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Das Ergebnis, das sofort ins Auge springt, ist die Feststellung, daß die Raman-Linien im Spektrum des Kristalls schärfer als die der Lösung sind. Auch findet man eine geringe, aber deutliche Abweichung zwischen den verschobenen Linien für die beiden

Zustände. Der starke Lichthof in der Mitte des Bildes rührt von der starken Gruppe erregender Linien bei 4358 Å im Quecksilberbogen her. Tabelle 1 enthält die Messungen der Raman-Frequenzen der Oxalsäure im kristallinen und gelösten Zustande.

Tabelle 1. Raman-Frequenzen der Oxalsäure kristallin und in Lösung (2,2 n).

Erregende Linie 4358,3 Å ( $\nu = 22938 \text{ cm}^{-1}$ ).

$\lambda_R$ Wellenlänge der Raman-Linie in Å		$\nu_R$ Wellenzahl der Raman-Linie in $\text{cm}^{-1}$		$\delta \nu$ Raman-Frequenz in $\text{cm}^{-1}$	
Kristall	Lösung	Kristall	Lösung	Kristall	Lösung
	4406		22 690		248 <sup>1)</sup> (?) (s)
4450,1	4451,5	22 465	22 458	473 (2) (s)	480 (2) (b)
	4478		22 325		673 (?) (00)
4526,3	4525	22 087	22 093	851 (3) (s)	845 (3) (b)
	4650		21 508		1430 $\pm$ 30 (00) (b u. d)
4664,6		21 482		1506 (0) (s)	
4695,3	4697,6	21 298	21 282	1640 $\pm$ 20 (00) (b u. d)	1656 (1) (b)
4720,1	4717	21 180	21 194	1758 (1) (b)	1744 (3) (b)

In dieser Tabelle sind die Intensitäten der Raman-Linien in Klammern hinter die Frequenzverschiebungen  $\delta \nu$  gesetzt; hier bedeuten *s*, *b* und *d* scharf, bzw. breit und diffus.

Die aus einer Betrachtung dieser Tabelle hervorgehenden Ergebnisse können folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Die Raman-Linien des Kristalls sind im allgemeinen schärfer als die entsprechenden Linien der Lösung und gegen sie verschoben.

2. Die Raman-Frequenzen bei 480, 673 (?) und 850  $\text{cm}^{-1}$  werden den äußeren Schwingungen des Oxalsäuremoleküls zugeordnet, während die bei 1430, 1650 und 1750  $\text{cm}^{-1}$  den inneren Molekülschwingungen zugeschrieben werden.

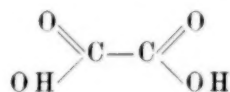
5. *Diskussion der Ergebnisse:* Auch Ramakrishna Rao<sup>2)</sup>, Gerlach<sup>3)</sup> und Embirikos<sup>4)</sup> haben bemerkt, daß die Linien für die Lösung einer Substanz diffuser sind als die des Kristalls und gegen sie verschoben; alle diese Forscher haben jedoch mit anorganischen Salzen gearbeitet. Bei den

<sup>1)</sup> Diese Linie liegt im Hofe der erregenden Linie und ist daher als unsicher angegeben. — <sup>2)</sup> I. Ramakrishna Rao, ZS. f. Phys. **90**, 650, 1934. — <sup>3)</sup> W. Gerlach, Ann. d. Phys. **5**, 196, 1930. — <sup>4)</sup> N. Embirikos, ZS. f. Phys. **65**, 266, 1930.

Salzen verursacht das Auftreten von Ionengittern im Kristall ein festgelegtes resultierendes elektrostatisches Feld, das in der Lösung wegen der Zufallsbewegungen der einzelnen Ionen um seinen mittleren Wert schwankt. Hier ist das einzige Feld mit fester Richtung das Polarisationsfeld. Wegen der zufälligen Schwankungen des elektrostatischen Feldes im gelösten Salze werden die Ionen der Gruppe, die innere Schwingungen ausführt, ebenso oft von ihren mittleren Lagen fort wie zu ihnen hin verschoben, während viele zur gleichen Zeit in ihren mittleren Lagen bleiben. So sind die Schwingungsfrequenzen der verschiedenen Ionen ein wenig verschieden, so daß sie eine gewisse Diffusheit der Linien in der Lösung bedingen, die im Kristall nicht zu finden ist.

Die geringe, darum aber doch reelle relative Verschiebung zwischen den Raman-Linien des Kristalls und der Lösung wurde für die Salze folgendermaßen erklärt (l. c.): Infolge des elektrostatischen Feldes im Kristall befinden sich die einzelnen gegeneinander schwingenden Ionen der Gruppe in etwas anderen Lagen, als sie sie ohne ein solches Feld einnehmen würden. In der Lösung sind dagegen die Ionen frei beweglich und die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers vermindert das resultierende Feld zwischen den Ionen ganz beträchtlich, so daß hier die Schwingungen mehr oder weniger den freien Ionen angehören. Wenn auch diese Erklärungen für stark dissoziierte anorganische Salze richtig sein mögen, so ist nichts Genaues über das zwischenmolekulare Kraftfeld im Molekül der Oxalsäure bekannt, die zu einer von den oben genannten Substanzen ganz verschiedenen Klasse gehört. Krishnamurti<sup>1)</sup> beobachtete eine ähnliche Verschiebung, wie sie bei uns vorliegt, für die Carbonylfrequenz (C=O-Bindung) mit dem Werte  $1675\text{ cm}^{-1}$  in Flüssigkeit gegen  $1650\text{ cm}^{-1}$  im Kristall. Die für Oxalsäure beobachteten Ergebnisse, die den an anorganischen Salzen gewonnenen gleichen, können auf einem Unterschied in der Anordnung des inneren Molekülkraftfeldes in den beiden Zuständen beruhen; etwa so, daß die Substanz im gelösten Zustande eine gewisse Lockerung der Bindungen erfährt.

Von den oben gegebenen für die Oxalsäure mit der Strukturformel



gefundenen Frequenzen scheinen die bei  $480$  und  $850\text{ cm}^{-1}$  den äußeren Schwingungen einer (COOH)-Gruppe gegen die andere anzugehören. Die Frequenz  $850\text{ cm}^{-1}$  entspricht wahrscheinlich den äußeren Schwingungen des Moleküls längs der (C—C)-Bindung.

<sup>1)</sup> P. Krishnamurti, Nature **125**, 463, 1930.

Die Frequenzen bei etwa 1430, 1650 und 1750  $\text{cm}^{-1}$  können den inneren Schwingungen der Atome innerhalb jeder der Carboxylgruppen zugeordnet werden. Die beiden Frequenzen 1650 und 1750  $\text{cm}^{-1}$  scheinen von den Schwingungen der Carbonylgruppe längs der (C=O)-Doppelbindung zu stammen, da kein anderes schwingungsfähiges Gebilde im Molekül vorhanden ist, dessen Frequenz diesen Wert haben könnte. Durch die dem Oxalsäuremolekül von den Organikern aus der Untersuchung seiner Reaktionen zugeschriebenen Strukturformel wird man zu der Annahme geführt, daß die beiden im Molekül vorhandenen Carbonylgruppen keinen Unterschied in Anordnung und Verhalten haben können. In diesem Falle sollten wir, wie bei den Fettsäuren (vgl. Tabelle 2), nur eine Raman-Frequenz bei etwa 1650  $\text{cm}^{-1}$  erwarten. Der Umstand, daß hier in Wirklichkeit zwei Frequenzen beobachtet wurden, und daß die bei 1750  $\text{cm}^{-1}$  dabei die intensivere der beiden ist, ist in diesem Zusammenhange von großem Interesse.

In der folgenden Tabelle 2 sind die Raman-Frequenzen der Carbonylgruppe (C=O) in verschiedenen Verbindungstypen zum Vergleich zusammengestellt<sup>1)</sup>.

Tabelle 2. Raman-Frequenzen der Carbonylgruppe.

## a) Aldehyde und Ketone.

Verbindung	Raman-Frequenz in $\text{cm}^{-1}$
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} \dots$	1712 (5)
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \dots$	1724 (2)
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \dots$	1734 (3)
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_3\text{H}_7 \dots$	1718 (1)
$\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{H} \dots$	1768 (1)
$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{H} \dots$	1716 (2)
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{H} \dots$	1719 (2)
$\text{Cl}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{H} \dots$	1760 (3)

## b) Fettsäuren und ihre Derivate.

Verbindung	Raman-Frequenz in $\text{cm}^{-1}$
$\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \dots$	1647 (3 b)
$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \dots$	1666 (4 b)
$\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \dots$	1654 (1 b)
$\text{H}_7\text{C}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH} \dots$	1657 ( $\frac{1}{2}$ b)
$\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3 \dots$	1717 (3)
$\text{H} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \dots$	1714 (2)
$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{OCH}_3 \dots$	1737 (3)
$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \dots$	1732 (2)
$\text{H}_3\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_3\text{H}_7 \dots$	1740 (3)
$\text{H}_5\text{C}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \dots$	1719 (1)
$\text{H}_7\text{C}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OC}_2\text{H}_5 \dots$	1728 (1)

Man sieht aus dieser Tabelle, daß, während die Fettsäuren nur eine einzige Frequenz bei etwa 1650  $\text{cm}^{-1}$  für die Carbonylgruppe liefern, ihre Ester für die gleiche Gruppe eine oberhalb 1700  $\text{cm}^{-1}$  liegende Frequenz zeigen. So scheint die Substitution des Wasserstoffatoms in der (COOH)-Gruppe durch ein Alkylradikal die Frequenz zu steigern. Auch haben die Aldehyde und Ketone eine höhere Frequenz für die (C=O)-Gruppe als die

<sup>1)</sup> Die Werte für Tabelle 2 sind den Tabellen der Raman-Spektren aus Kohlrauschs „Der Smekal-Raman-Effekt“, Berlin, Julius Springer, 1931, entnommen.



Fettsäuren. Der Umstand, daß sich in der Oxalsäure beide Frequenzen, 1650 und 1750  $\text{cm}^{-1}$ , bemerkbar machen, scheint darauf zu deuten, daß die (C=O)-Bindungen sich in den beiden (COOH)-Gruppen des Oxalsäuremoleküls nicht gleich verhalten, und daß daher ihre Anordnung in beiden Gruppen gegenüber den übrigen Atomen nicht identisch sein kann. Aber nur weitere Untersuchungen an anderen zweibasischen Carboxylsäuren dieser Klasse, die bisher nicht untersucht worden sind, können Aufklärung über diesen Punkt bringen und erlauben, eingehendere Schlüsse zu ziehen.

Die dritte Frequenz bei 1430  $\text{cm}^{-1}$ , die oben einer der inneren Molekülschwingungen zugeordnet wurde, und die auch für Alkohole und Fettsäuren gefunden wird, wurde von Venkateswaran und Karl<sup>1)</sup> den Schwingungen der OH-Gruppe zugeschrieben: Sie entspricht der Ultrarotabsorption bei etwa 7  $\mu$ , die sowohl die Fettsäuren wie die Alkohole aufweisen. Aber die OH-Frequenz bei etwa 3400  $\text{cm}^{-1}$ , die der Ultrarotabsorption bei 3  $\mu$  entspricht und in Wasser und den niederen Alkoholen sehr stark ist, läßt sich weder für die Oxalsäure noch für die Fettsäuren nachweisen; unter diesen letzteren habe ich Ameisen- und Essigsäure mit sehr langen Belichtungszeiten untersucht, um diese Frequenz, wenn sie dort überhaupt auftritt, nachzuweisen.

Tabelle 3. Ultrarote und Raman-Frequenzen der OH-Gruppe<sup>2)</sup>.

Substanz	Ultrarotabsorption		Raman-Frequenzen in $\text{cm}^{-1}$		
1. Wasser . . . . .	2,97 $\mu$	6,10 $\mu$	3400	200	1659 (breite Bande)
2. Alkohole . . . . .	3 $\mu$	6 — 8 $\mu$	3388	85	1462 (5b) (Bande)
a) Methylalkohol . . .			Bande (schwach)		
b) Äthylalkohol . . .					1456 (4b)
c) Propylalkohol . . .					1458 (4)
d) Butylalkohol . . .					1445 (4b)
e) Amylalkohol . . .					1458 (4)
3. Fettsäuren: . . . . .	fehlt	6 — 8 $\mu$	fehlt		
a) Ameisensäure . . .					1392 (3)
b) Essigsäure . . . . .					1431 (4b u. d)
c) Propionsäure . . .					1426 (1)
d) Buttersäure . . . .					1460 (2)
					1422 (0)
					1453 (0)
4. Oxalsäure . . . . .					1430 30 (0b u. d)

<sup>1)</sup> S. Venkateswaran u. A. Karl, ZS. f. phys. Chem. (B) 1, 466, 1929.

— <sup>2)</sup> Die Werte der Tabelle 3 stammen aus den folgenden Quellen: 1. K. W. F. Kohlrausch: „Der Smekal-Raman-Effekt“, 2. Cl. Schaefer u. F. Matossi: „Das ultrarote Spektrum“ und 3. W. W. Coblentz: „Investigations of Infrared Spectra“.

In Tabelle 3 sind die Werte der Ultrarotabsorption und der Raman-Frequenzen gegeben, die den Schwingungen der OH-Gruppe in Wasser und einigen der wichtigeren Alkohole und Fettsäuren zugeschrieben werden.

Aus der Tabelle 3 kann man ablesen, daß die Werte der OH-Frequenz sich beim Übergang von Wasser zu Alkoholen und Fettsäuren gewissermaßen abstufen. Während beim Wasser die Ultrarotabsorption bei 3 und 6  $\mu$  am stärksten ist, die den Grundschwingungen entsprechen, ist andererseits im Raman-Spektrum die Frequenz 3400  $\text{cm}^{-1}$ , die 3  $\mu$  im Ultrarot entspricht, am stärksten, wogegen die 6  $\mu$  entsprechende sehr schwach ist und nur schwierig mit sehr langen Belichtungszeiten gefunden werden kann. Für die niedrigsten Alkohole sind die Raman-Linien bei 3 und 7  $\mu$  fast gleich stark, für die höheren verliert dagegen die Linie bei 3  $\mu$  rasch an Intensität, während die bei 7  $\mu$  fast gleich intensiv bleibt. Dagegen ist bei den Fettsäuren die Frequenz bei 3  $\mu$  weder im Ultrarot noch im Raman-Spektrum gefunden worden. Dieses eigentümliche Ergebnis, das sie bezüglich des Einflusses der OH-Gruppe im Molekül sowohl vom Wasser wie von den Alkoholen unterscheidet, können wir als Hinweis darauf betrachten, daß die OH-Bindung der Fettsäuren anderer Art ist als die in Wasser und den Alkoholen, worauf vielleicht ihre Säurenatur zurückgeführt werden darf. Diese Beobachtung geht mit der Tatsache parallel, daß in den primären Alkoholen  $\text{R}-\text{CH}_2\text{OH}$  das OH an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, während es sich in den Fettsäuren  $\text{R}-\text{CO}-\text{OH}$  um die Bindung an ein Sauerstoffatom handelt. Ferner wird bei der Elektrolyse oder Veresterung das OH des Alkohols als Hydroxyl abgespalten, während in den Fettsäuren einfach das H-Atom ersetzt wird.

Zum Schluß drängt es mich, Herrn Dr. I. Ramakrishna Rao für sein lebhaftes Interesse und seinen wertvollen Rat im Laufe dieser Untersuchung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

---

## Ein Vorschlag zur Revision des Kraftbegriffes der Makromechanik.

Von **F. Requard** in Shanghai-Woosung.

(Eingegangen am 9. März 1935.)

Die eigentliche Wurzel für die großen Mängel der Newtonschen Mechanik ist der Kraftbegriff. Auf Grund seiner Definition durch die sogenannte *Lex secunda* kann dieser für die klassische Auffassung so charakteristische und grundlegende Begriff nur als Änderungsgeschwindigkeit des Impulsvektors wirklich gemessen und damit physikalisch bestimmt werden und ist folglich, weil auf dem kinematischen Bewegungsbegriff aufgebaut, eine vom Bezugssystem, d. h. von der Betrachtungsweise abhängige Größe. Durch bloße Änderung des Bezugssystems, d. h. unserer Betrachtungsweise, können wir Kräfte hervorzaubern oder zum Verschwinden bringen. Dies ist eine Tatsache, die mit der Auffassung der klassischen Physik, daß die Beobachtung keinen Einfluß auf das beobachtete Objekt haben darf, nicht in Einklang gebracht werden kann. Der Newtonsche Kraftbegriff hat weiter zur Folge, daß ein von der Außenwelt abgeschlossener Beobachter durch rein mechanische Experimente nicht entscheiden kann, ob ein Körper der Wirkung einer Schwerkraft oder einer reinen Trägheitskraft, d. h. einer Kraft, die nur für relativ zu einem sogenannten Inertialsystem beschleunigte Beobachter vorhanden ist, unterliegt. Es ist dann auch nicht möglich, festzustellen, ob die Masse des Körpers als schwere oder als träge Masse zu deuten ist. Die klassische Mechanik macht daher dort Unterschiede, wo die Erfahrung keine aufbrechen kann. Dies steht in Widerspruch zu der Forderung, daß das objektive Weltbild nichts enthalten darf, was sich nicht prinzipiell in der Erfahrung nachweisen läßt. Aber auch dann, wenn man in dem Newtonschen Kraftbegriff nicht die Bezeichnung für eine objektiv meßbare physikalische Qualität, sondern mit R. Carnap nur eine rein formale Hilfsgröße sieht, die deshalb zweckmäßig ist, „weil die Gesetze über die durch Wechselwirkung entstehenden Bewegungen eine einfachere Form annehmen, wenn wir sie nicht als Gesetze über die auftretenden Beschleunigungen aussprechen, sondern als Gesetze über das für jeden Körper geltende Produkt aus seiner Beschleunigung und seiner Masse“, kommt man nicht zu einer zufriedenstellenden Auffassung. Schon H. Hertz hat die Schwerkraft als „leergehende Räder“ bezeichnet, weil sie in dem eigentlichen Bewegungsgesetz, welches die Bewegung in einem Schwerfeld beschreibt, gar nicht mehr vorkommen. Von dem Gesichtspunkt der Zweckmäßigkeit aus betrachtet, müssen wir in dem Begriff der Schwerkraft nur eine ganz unnütze Komplikation der Beschreibung der Gravitation sehen, da er für die theoretische

Auswertung des experimentellen Wahrnehmungsbefundes gar nicht notwendig ist.

Die oben genannten Mängel verschwinden sogleich, wenn wir den physikalischen Begriff der Kraft zu einer Meßvorschrift machen, welche diejenigen Erlebnisse, die sich dem Gesichtssinn als körperliche Deformationen und dem Muskelsinn als Muskelanstrengungen aufdrängen, eindeutig bezeichnet. Die Deformationen oder Verformungen sind also nicht „geometrisch-kinematisch“, sondern „dynamisch“, d. h. als eine auf gegenseitigen Kräften der einzelnen Körperstellen beruhende Festigkeit gegen Zerschneiden und als Widerstand zu deuten. Durch folgende Zuordnungsdefinitionen kann die deformierende Wirkung als Kraft unabhängig von der Betrachtungsweise praktisch eindeutig gemessen werden. Topologische Definitionen: 1. Gleichen deformierenden Wirkungen in bezug auf einen festen Körper schreiben wir gleiche Kräfte zu. 2. Der größeren deformierenden Wirkung in bezug auf einen festen Körper schreiben wir die größere Kraft zu. Metrische Definitionen: 1. Derjenigen deformierenden Wirkung in bezug auf einen festen Körper, die durch zwei deformierende Wirkungen zusammen hervorgerufen wird, schreiben wir die Summe der den Einzelwirkungen zugeschriebenen Kräfte zu. 2. Wird keine deformierende Wirkung in bezug auf einen festen Körper beobachtet, so bezeichnen wir den Wahrnehmungsbefund als Kraft „Null“. 3. Diejenige deformierende Wirkung, die das in Paris aufbewahrte Urkilogrammstück an einem Orte mit der Fallbeschleunigung  $9,80665 \text{ m} \cdot \text{sec}^{-2}$  auf einen festen Körper ausübt, wenn dieser das Kilogrammstück daran hindert, relativ zur Erde zu fallen, bezeichnen wir als „ein Kraftkilogramm:  $1 \text{ kg}^*$ “. Nach dieser Meßvorschrift können Kraftmesser leicht hergestellt und geeicht werden. Die zumeist übliche Form ist die der Federwaage; besonders empfindliche Kraftmesser sind Drehwaagen mit vertikalem Aufhängedraht. Wie die Erfahrung lehrt, kann die Zusammensetzung der deformierenden Wirkungen nur dann eindeutig durchgeführt werden, wenn man jeder von ihnen nicht nur eine Größe, sondern auch eine Richtung zuschreibt. Die Kraft ist also nur durch einen Vektor eindeutig zu bezeichnen. Für die Zusammensetzung gilt das nur der Erfahrung zu entnehmende Parallelogramm der Kräfte. Jede als Kraft zu bezeichnende verformende Wirkung wird immer nur als eine jederzeit aufhebbare Wechselwirkung zweier Körper wahrgenommen. Die genauere quantitative Beobachtung zeigt, daß mit jeder deformierenden Kraft als „actio“ stets eine gleich große aber entgegengesetzt gerichtete deformierende Kraft als „reactio“ auftritt. Die Wirksamkeit der deformierenden Kräfte wird also beherrscht von dem Prinzip der Gegenwirkung: „actio gleich reactio“, das zu den einfachsten und sichersten Sätzen der ganzen Physik gehört. Treten die deformierenden



Wechselwirkungen nur bei unmittelbarer Verbindung oder Berührung der Körper auf, so nennen wir sie „mechanisch“. Sind die deformierenden Wechselwirkungen dagegen „Fernwirkungen“, so sprechen wir von „elektromagnetischen“ Kräften. Die Erscheinungen, die das Verhalten der in mechanischer Wechselwirkung befindlichen Körper näher beschreiben, bilden den besonderen Gegenstand der „Mechanik der Kontinua“. Die Erscheinungen, die das Verhalten der in elektromagnetischer Wechselwirkung befindlichen Körper näher beschreiben, bilden den besonderen Gegenstand der „Lehre vom Elektromagnetismus.“ Im Fortgang der Wissenschaft geht die mechanische Wechselwirkung in den umfassenderen Begriff der elektromagnetischen Wechselwirkung auf. Die Makromechanik vollzieht diesen Schritt jedoch noch nicht; sie unterscheidet zwischen mechanischen und elektromagnetischen Kräften.

Die Eigenart des eben entwickelten Kraftbegriffes liegt also darin, daß er durch eine Meßvorschrift mittels topologischer und metrischer Zuordnungsdefinitionen eine Anweisung darüber gibt, wie man einer physikalischen Qualität durch Zählen mit einer allen Anforderungen in bezug auf Genauigkeit genügenden Weise bequem und völlig unabhängig von der Betrachtungsweise also auch vom Bezugssystem eindeutig ein Zeichen zuordnen kann. Von einem echten Grundbegriff der Makrophysik verlangen wir nun nicht nur, daß er eine meßtechnisch bequeme und von der Meßweise unabhängige eindeutige und somit objektive Bezeichnung durch direktes Zählen ermöglicht. Auch das ganze mit Hilfe des Grundbegriffes errichtete Gebäude muß einfach und objektiv, d. h. von der Betrachtungsweise unabhängig eindeutig bezeichnet werden können. Die große Bedeutung unseres Kraftbegriffes liegt nun gerade darin, daß er eine vom Bezugssystem völlig unabhängige eindeutige und einfache Aussprache der Grundgesetze der Makromechanik gestattet. Die Brauchbarkeit derselben für die wirkliche Vorhersage von Meßergebnissen hängt ja in hohem Grade hiervon ab.

Die allerschärfsten Messungen der heutigen Physik zeigen, daß es unter den wirklichen Bewegungen eine Klasse gibt, deren Beschleunigungen bei beliebiger Betrachtungsweise, also bei beliebigem Bezugssystem, von der individuellen Eigenart des sich bewegenden Körpers ganz unabhängig sind und nur von dem Raumzeitpunkt und der Geschwindigkeit abhängen. Die wirkliche Erfahrung zeichnet also in jedem Raumzeitpunkt bei vorgegebener Geschwindigkeit eine ganz bestimmte Beschleunigung aus, die wir die „Führungsbeschleunigung“ nennen wollen. Die zu dem gewählten Bezugssystem gehörenden Führungsbeschleunigungen bilden das „Führungsfeld“. In bezug auf die Mechanik als die Wissenschaft von den wirklichen Bewegungen ist die Raumzeitmannigfaltigkeit weder isotrop noch homogen, wie die

Existenz des Führungsfeldes handgreiflich vor Augen führt. Als „dynamische Beschleunigung“ bezeichnen wir denjenigen Vektor, den wir erhalten, wenn wir von der jeweiligen kinematischen Beschleunigung eines Körpers die zu demselben Raumzeitpunkt und derselben Geschwindigkeit gehörende Führungsbeschleunigung subtrahieren. Die grundlegende Bedeutung dieses Vektors liegt nicht nur in seiner Invarianz gegenüber jeder Änderung des Bezugssystems, wie aus rein kinematischen Überlegungen leicht gefolgert werden kann, sondern vor allem in seiner einfachen gesetzmäßigen Beziehung zu unserem oben entwickelten Kraftbegriff. Die Erfahrung zeigt nämlich folgendes. Immer dann, wenn keine dynamische Beschleunigung vorhanden, also die kinematische Beschleunigung gleich der Führungsbeschleunigung ist, können wir keinerlei deformierende Einwirkung auf den sich bewegenden Körper beobachten. Eine solche Bewegung nennen wir zweckmäßig eine „Trägheitsbewegung“. Immer dann aber, wenn eine dynamische Beschleunigung vorhanden, also die kinematische Beschleunigung von der Führungsbeschleunigung verschieden ist, läßt sich auch eine deformierende Einwirkung und damit eine Kraft in unserem Sinne auf den sich bewegenden Körper feststellen. Die genauere Untersuchung zeigt, daß innerhalb der Meßgenauigkeit der Makrophysik die Richtung der dynamischen Beschleunigung stets die gleiche wie die der einwirkenden Kraft und ihre Größe für denselben Körper der Größe der einwirkenden Kraft proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor bezeichnet die träge Masse des Körpers und kann, wie die Erfahrung zeigt, bequem und mit großer Genauigkeit mittels der Hebelwaage nach der für diese aufgestellten Meßvorschrift gefunden werden.

Wir erkennen jetzt deutlich die Vorzüge unseres Kraftbegriffes vor dem Newtonschen. Während das Kraftwirkungsgesetz der klassischen Mechanik nichts anderes als die Definitionsgleichung des Kraftbegriffes darstellt, ist unser Kraftwirkungsgesetz, weil es die bei der Bewegung auftretenden Deformationen berücksichtigt, ein wirkliches Naturgesetz. Es ist nicht auf dem Galileischen Trägheitsprinzip, dessen eigentlich physikalischer Sinn bei genauerer erkenntnistheoretischer Analyse angezweifelt werden muß, aufgebaut, sondern fußt auf der Erfahrungstatsache der Führungsbeschleunigung, die durch die bekannten Eötvösschen Versuche, also die allerschärfsten Messungen, die die Physik kennt, festgestellt ist. Unser Kraftwirkungsgesetz gilt für jedes beliebige Bezugssystem, beschreibt also den eigentlich objektiv, d. h. von der Betrachtungsweise unabhängig gültigen Tatbestand. Dabei ist es nicht nur der einfachere, sondern auch der natürlichere Ausdruck für den Meßzusammenhang der beobachteten Erlebnisqualitäten. Unser Kraftwirkungsgesetz: „deformierende Kraft gleich träge Masse mal dynamische Beschleunigung“ oder „deformierende Kraft gleich

träge Masse mal Differenz aus kinematischer und Führungsbeschleunigung“ läßt deutlich die meßtechnisch unterschiedlich feststellbaren Qualitäten hervortreten: die mit dem Kraftmesser meßbare deformierende Kraft, die mit der Hebelwaage meßbare träge Masse und die mit Uhr und Längenmaß meßbare kinematische und Führungsbeschleunigung. Die klassische Mechanik schreibt unsere Gleichung bekanntlich so: „deformierende Kraft plus Schwerkraft plus Trägheitskraft gleich träge Masse mal kinematische Beschleunigung“, d. h. sie zerlegt die Führungsbeschleunigung, die uns in der Natur nur als unmittelbares Ganzes gegeben ist, in eine Schwere- und in eine Trägheitskomponente, führt also die eine Komponente auf die schwere und die andere auf die träge Masse des sich bewegenden Körpers zurück und macht aus den beiden Beschleunigungen durch Multiplikation mit der Masse Kräfte, die in Wahrheit leere Begriffe sind, weil sie zur Beschreibung des wirklich beobachtbaren Wahrnehmungsbefundes der Führungsbeschleunigung sich als gar nicht notwendig erweisen. Während nach der klassischen Mechanik es einem von der Außenwelt abgeschlossenen Beobachter gar nicht möglich ist, durch rein mechanische Experimente zu entscheiden, ob die Führungsbeschleunigung als Schwere- oder als Trägheitsbeschleunigung oder als irgendeine Summe aus beiden zu deuten ist, erlaubt unsere Darstellungsweise stets eine eindeutige Beschreibung. Nach der klassischen Mechanik ist die Proportionalität zwischen der Schwerkraft und der trägen Masse eine nicht aus den Grundgleichungen zu folgernde, sondern neu aus der Erfahrung hinzutretende Beziehung. Aus unserem Kraftwirkungsgesetz folgt direkt die Proportionalität zwischen der als Gewicht wirksamen deformierenden Kraft und der trägen Masse. Das Gewicht ist jetzt aber nicht mehr als die Kraft zu deuten, mit der die Erde die Körper anzieht, sondern als die Kraft, mit der ein Körper, der durch deformierende Wechselwirkung mit einem anderen Körper daran gehindert wird, seiner Trägheitsbewegung im Führungsfeld zu folgen, auf den anderen Körper zurückwirkt. Hört die deformierende Wechselwirkung auf, so gibt es kein als deformierende Kraft feststellbares Gewicht mehr, und der Körper folgt ohne deformierende Kraft seiner Trägheitsbewegung im Führungsfeld.

Aus dem eben dargelegten dürfte ersichtlich sein, daß der Begriff der Kraft als einer deformierenden Wechselwirkung dem Newtonschen Kraftbegriff gegenüber sowohl für die mehr theoretische als auch für die mehr praktisch-messende Mechanik große Vorzüge aufzuweisen hat. Wer sich eingehender mit den oben angedeuteten Gedankengängen befassen will, sei auf meine früheren Arbeiten<sup>1)</sup> verwiesen.

<sup>1)</sup> F. Requard, Mitt. a. d. techn. Inst. der Staatlichen Tung-chi Universität Heft 7, 8 u. 12/13.